



Élelmiszertudományi Kar

Élelmiszeripari Műveletek
és Gépek Tanszék



FEKETERIBISZKE-LÉ ÉS VÖRÖSBOR BESÚRÍTÉSE INTEGRÁLT MEMBRÁN MŰVELETEK ALKALMAZÁSÁVAL

Doktori (Ph.D.) értekezés

Készítette: Bánvölgyi Szilvia

Témavezető: Békássyné Dr. Molnár Erika

Budapest

2009

A doktori iskola

megnevezése: Élelmiszertudományi Doktori Iskola

tudományága: Élelmiszertudományok

vezetője: Dr. Fodor Péter
Egyetemi tanár, DSc.
Budapesti Corvinus Egyetem

Témavezető: Békássyné Dr. Molnár Erika
Egyetemi tanár, DSc.
Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék
Élelmiszertudományi Kar
Budapesti Corvinus Egyetem

A doktori iskola- és a témavezető jóváhagyó aláírása:

A jelölt a Budapesti Corvinus Egyetem Doktori Szabályzatában előírt valamennyi feltételnek eleget tett, a műhelyvita során elhangzott észrevételeket és javaslatokat az értekezés átdolgozásakor figyelembe vette, ezért az értekezés védési eljárásra bocsájtható.

.....

Az iskolavezető jóváhagyása

A témavezető jóváhagyása

A Budapesti Corvinus Egyetem Élettudományi Területi Doktori Tanácsának 2009. június 9-ei határozatában a nyilvános vita lefolytatására az alábbi bíráló Bizottságot jelölte ki:

BÍRÁLÓ BIZOTTSÁG:

Elnöke

Dr. Fekete András

Tagjai

Rezessyné Dr. Szabó Judit

Dr. Gelencsér Éva

Dr. Varga Károly

Dr. Nemestóthy Nándor

Opponensek

Dr. Hodúr Cecília

Dr. Láng Péter

Titkár

Nyitrai dr. Sárdy Diána

TARTALOMJEGYZÉK

JELÖLÉSEK	6
1. BEVEZETÉS	9
2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS.....	11
2.1. Fekete ribiszke jellemzői	11
2.1.1. Kémiai összetétele, élettani hatásai	12
2.2. Vörösbor	14
2.2.1. Kémiai összetétele, élettani hatásai	15
2.3. A vörösbor és fekete ribiszke értékes komponensei	17
2.3.1. Antocianinok	17
2.3.2. Rezveratrol	18
2.4. Gyümölcsle-koncentrátumok a piacon	19
2.5. Membrántechnika fejlődése	21
2.6. Membránműveletek alapjai.....	22
2.6.1. Membránműveletek legfontosabb jellemzői.....	23
2.6.2. Szűrési eljárások.....	24
2.6.3. Membránszűrési eljárások jellemzése	25
2.6.4. Membránszeparáció jellemző mutatói	27
2.6.5. Membránok anyaga és konfigurációi.....	29
2.7. Membránműveletek a gyümölcslégyártásban és a borászatban.....	31
2.8. A membránszűrés modellezése	33
2.8.1. Ellenállásmodell	33
2.8.2. Ozmózisnyomás modell.....	34
2.8.3. Anyagátadási modell	35
3. CÉLKITŰZÉSEK	38
4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK	40
4.1. Feketeribiszke-lével végzett kísérletek.....	40
4.1.1. A feketeribiszke-lé előkészítése	40
4.1.2. Előszűrési kísérletek ultra- és mikroszűréssel.....	41
4.1.3. Besűrítési kísérletek az előszűrt feketeribiszke-lé elősűrítésére nanoszűréssel és fordított ozmózissal.....	43
4.1.4. Félüzemi kísérletek.....	46
4.1.5. A feketeribiszke-lé analitikai vizsgálatai	46
4.2. Vörösborral végzett kísérletek	49
4.2.1. Besűrítési kísérletek.....	49
4.2.2. Analitikai vizsgálatok	51
4.2.3. A permeátum hasznosítása lepárlással.....	54
4.3. Érzékszervi bírálat.....	55
4.4. Ellenállások meghatározása.....	55
4.5. 2 ^P típusú teljes faktoros kísérleti terv	56
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELES	60
5.1. Feketeribiszke-lével végzett szűrési kísérletek eredményei	60
5.1.1. Tükrösítés: Eredmények ultra- és mikroszűréssel történő előszűrés folyamán	60
5.1.2. Besűrítés: Ultraszűréssel tükrösített feketeribiszke-lé besűrítésének eredményei.....	65
5.1.3. Besűrítés: Mikroszűréssel tükrösített feketeribiszke-lé besűrítésének eredményei	68
5.1.4. Analitikai vizsgálatok eredményei az ultra- és mikroszűrt feketeribiszke-lére	70
5.1.5. Félüzemi kísérletek.....	75
5.1.6. Érzékszervi bírálat	77
5.1.7. A folyamatok matematikai modellezése.....	78
5.1.8. Feketeribiszke-lé kétlépcsős kezelésének költségbecslése üzemi berendezésre.....	85
5.2. Vörösborsűrítés eredményei	91
5.2.1. Szűrési lefutások.....	91

5.2.2. Értékes komponensek visszatartásai	94
5.2.3. Regressziós összefüggések	97
5.2.4. Permeátum hasznosítása lepárlással	103
5.2.5. Érzékszervi minősítés eredményei	104
5.2.6. Rezveratrol vizsgálat	106
5.2.7. A membránellenállások és a permeabilitási együttható meghatározása.....	109
5.2.8. Modell egyenlet felállítása a Rautenbach-féle ozmózis nyomás modell segítségével ..	112
5.2.9. Költségbecslés	114
5.3. Új tudományos eredmények	117
6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK	121
6.1. Következtetések	121
6.2. Javaslatok.....	121
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	123
CONCLUSION.....	125
MELLÉKLETEK.....	129

JELÖLÉSEK

a	Empirikus konstans	-
A	Abszorbancia	-
A ₅₂₀	520 nm-en mért abszorbancia	-
A ₇₀₀	700 nm-en mért abszorbancia	-
A _{eredeti}	az eredeti bor adott összetevőjéhez tartozó kromatogramm csúcs alatti terület	mm ²
Á _{lemez}	Egy darab hőcserélőlemez ára	Ft
A _m	Membrán szűrőfelülete	m ²
Á _{mem}	Membrán egységára	Ft/m ²
A _R	a sűrítmény adott összetevőjéhez tartozó kromatogramm csúcs alatti terület	mm ²
Á _{tart}	Tartály egységára	Ft/m ³
Á _{véglemez}	Egy darab hőcserélő-zárólemez ára	Ft
Á _{vill}	Villamos energia egységára	Ft/(kWh)
b	Becsült paraméter	-
B	Permeabilitási együttható	m ³ /(m ² hbar)
BK _{hcs}	Hőcserélő beruházási költsége	Ft/év
BK _{mem}	Membrán beruházási költsége	Ft/év
BK _{sz}	Szerelvények beruházási költsége	Ft/év
BK _{tart}	Tartály telepítési költsége	Ft/év
c	Oldott komponens molkoncentrációja	kmol/m ³
c _b	Főtömeg koncentráció	kmol/m ³
c _{eredeti}	az eredeti bor adott összetevőjének koncentrációja	g/l
c _g	Gélréteg koncentráció	kmol/m ³
c _m	Membrán felületi koncentráció	kmol/m ³
c _P	Oldott anyag koncentrációja a permeátumban	mol/mol; kg/kg; g/L
c _R	Oldott anyag koncentrációja a sűrítményben	mol/mol; kg/kg; g/L
c _{me}	Cukormentes extrakt	g/L
d	A lineáris modell középpontjának és a mért adat különbsége	-
D	Diffúziós tényező	m ² /s
DF	Hígítási faktor	-
E	Várható érték	-
f	Sűrítési arány	m ³ /m ³
f _j	j-dik faktor	-
f _j ⁰	j-dik faktor alapszintje	-
f _j ^{max}	j-dik faktor maximum szintje	-
f _j ^{min}	j-dik faktor minimum szintje	-
H ₀	Nullhipotézis	-
J	Szűrletfluxus	m ³ /(m ² s) vagy L/(m ² h)
J _{napi}	Napi feldolgozandó mennyiség	m ³
J _{víz}	Tiszta vízfluxus	m ³ /(m ² s) vagy L/(m ² h)
J _{víz} ^F	Eltömődött membrán tiszta vízfluxusa	m ³ /(m ² s) vagy L/(m ² h)
k	Anyagátadási együttható	m/s
k _c	Centrumban végzett ismétlések száma	-
ℓ	Küvetta szélessége	cm
l _m	Illesztett modell paramétereinek száma	-
MW	Adott antocianin molekulatömege	g/mol

n	Empirikus kitevő	-
n_{lemez}	Hőcserélő lemez darabszáma	-
N	Kísérleti terv pontjainak száma	-
OK	Összköltség	Ft/év
P	Nyomás normált értéke	-
p_0	Permeátum oldali nyomás	bar
p_{be}	Membrán előtti nyomás	bar
p_{ki}	Membrán utáni nyomás	bar
P_v	Valószínűség	-
q	Leadott hőáram	kW
Q_{rec}	Recirkulációs térfogatáram	m ³ /s
R	Egyetemes gázállandó	J/(kmolK)
R_F	Eltömődés ellenállása	1/m
R_G	Gélréteg ellenállása	1/m
R_M	Membránellenállás	1/m
R_T	Összellenállás	1/m
R_V	Visszatartás	%
s^2	szórásnégyzet	
T	Idő	s vagy h
t_p	Statisztikai t-próba paramétere	-
T	Oldat abszolút hőmérséklete	K
T	Hőmérséklet normált értéke	-
TA	Összes antocianin tartalom	mg/l
UK_{hutes}	Hűtés költsége	Ft/év
UK_{sziv}	Szivattyú üzemeltetési költsége	Ft/év
V	Szűrletmennyiség	m ³ vagy L
V_{eredeti}	az eredeti bor térfogata	l
V_F	Betáplálás mennyisége	m ³ vagy L
V_n	Nátrium-tioszulfát fogyása	cm ³
V_{napi}	Napi szűrendő mennyiség	m ³
V_P	Szűrlet mennyisége	m ³ vagy L
V_R	Sűrítmény mennyisége	m ³ vagy L
x	Megtett diffúziós úthossz	m
x_A	A komponens koncentrációja a betáplálásban	mol/mol
x_B	B komponens koncentrációja a betáplálásban	mol/mol
x_j	Transzformált j-dik faktor	-
y_A	A komponens koncentrációja a permeátumban	mol/mol
y_B	B komponens koncentrációja a permeátumban	mol/mol
$\overline{y_1^0}$	Centrumbeli mérések értéke	-
Y	kihozatal	%
Y_1^0	Valódi függvényérték	-
Z	Célparaméter	-
Δf_j	Variációs intervallum	-
Δp_{TM}	Transzmembrán nyomáskülönbség	Pa vagy bar
$\Delta \pi$	Ozmózisnyomás különbség	bar
Θ_{hcs}	Hőcserélő amortizációja	év
Θ_m	Membrán amortizációja	év
Θ_t	Tartály amortizációja	év
ΣBK	Összes beruházási költség	Ft/év
ΣUK	Összes üzemeltetési költség	Ft/év
α	Szignifikancia szint	-

$\alpha_{A/B}$	Szelektivitási tényező	-
β_0	Regressziós konstans	-
β_1	Regressziós együttható	-
β_{12}	Regressziós interakciós együttható	-
β_2	Regressziós együttható	-
β_{kp}	koncentrációpolarizáció	-
δ	Határréteg vastagsága	m
ε	Adott antocianin moláris abszorpciója	-
η	Dinamikai viszkozitás	Pas
π	Ozmózisnyomás	bar
π_P	Szűrletoldali ozmózisnyomás	bar
π_R	Sűrítményoldali ozmózisnyomás	bar
σ^2	Szórásnégyzet várható értéke	-
τ_{muk}	Működési idő	h/év

1. BEVEZETÉS

Az elmúlt években hazánkban is megfigyelhető a fogyasztói társadalom, valamint az élelmiszeripar egyre szélesebb körű szemléletváltása, amely a kiváló minőségű, természetes alapanyagokból készült és értékes komponensekben gazdag termékek fogyasztására és előállítására hívja fel a figyelmet. Új táplálkozási szokások kerülnek előtérbe, melyek a szervezetünk egészségének megőrzését, és a táplálkozással összefüggő betegségek megelőzését szolgálják. A helytelen táplálkozás, a rendszertelen testmozgás és életvitel, a stressz, környezetünk szennyezettsége mind-mind szerepet játszanak egyes betegségcsoportok, többek között a hazai halálozásban is vezető szerepet betöltő szív- és érrendszeri, valamint daganatos megbetegedések kialakulásában. Nagyon fontos, hogy táplálkozásunkkal csökkentsük ezek kockázatát, emiatt egyre inkább a magas beltartalmi értékekkel és antioxidáns hatással rendelkező zöldségek, gyümölcsök kerülnek a kutatások előtérébe. Ezek alapján választottam vizsgálataim céljául a fekete ribiszkét, és a sokak által kedvelt vörösbort.

A fekete ribiszke értékes tápanyagokban gazdag gyümölcs. Bogyóiban lévő drog (*Ribis nigri folium*) rutint, cseranyagot, C-vitamint, nyomokban illóolajat és egy vizelethajtó anyagot tartalmaz. A friss bogyóból szörpöt készítenek, mely sok B- és C-vitamint, gyümölcssavakat, cukrot, pektint, valamint piros festéket, nagy mennyiségű antocianint tartalmaz. Teáját magas vérnyomás, vese- és hólyagbántalmak, reuma, ízületi bántalmak, légzőszervi megbetegedések ellen és izzasztónak fogyasztják.

A vörösbort alapjául szolgáló kékszőlő fajták összetétele elég különböző. A *Cabernet Sauvignon* cserzőanyagokban gazdag, magas extrakt tartalmú, intenzív, hosszú zamatú. A *Kékfrankos* fajta cukortartalma közepes, savtartalma közepesnél nagyobb. Illata közepes intenzitású, extrakt tartalma közepes. A *Kékoportó* cukor-, szín-, cserzőanyag- és extrakt tartalma közepes. A vörösbort fogyasztásával megelőzhetőek a szív- és érrendszeri megbetegedések, valamint a magas vérnyomás kialakulása.

A megfelelő fajta kiválasztásán túl a korszerű technológiai műveletek segítik elő, hogy a feldolgozás alatt az értékes anyagok ne bomoljanak le, ne vesszenek el, sőt a feldolgozás során lehetőleg dúsuljanak. A membrántechnika kiválóan megfelel erre a célra. A művelet alapja, hogy egy szemipermeábilis réteg (membrán) segítségével molekuláris méretben is lehetővé válik a szétválasztás. A membránszűrés során a pórusmérettől függ a membránon áthatoló molekula mérete. Kis pórusméretű membránnal alacsony hőfokon megvalósítható a víz eltávolítása a gyümölcsléből, ezáltal egy új, értékes anyagokban gazdag sűrítményt lehet előállítani. Az iparban alkalmazott művelethez, a bepárláshoz képest a membránszűrés gazdaságosabban üzemeltethető.

Két élelmiszert választottam a vizsgálataim alapanyagaként:

- A fekete ribiszkét, amelynek begyűjtött, préselt, enzimkezelt levét komplex membrántechnikával sűrítettem be. A tükrösítést ultra- (UF) és mikroszűrés (MF) alkalmazásával, majd a besűrítést nanoszűrés (NF) és fordított ozmózis (RO) segítségével szándékozom megvalósítani. Késztermékként egy értékes anyagokban feldúsított, egészséges, többféle célra felhasználható gyümölcsle-sűrítmény előállítását tervezem.
- A vörösbort, amely a kékszőlő begyűjtött, préselt, fermentált terméke, figyelembe véve, hogy a fermentáció során további rendkívül értékes anyagok jelennek meg a borban. Kíméletes membránszűréssel, alacsony nyomású nanoszűréssel (NF) nemcsak az értékes anyagok koncentrációját lehet megoldani, hanem az alkoholtartalom nagy részét is el lehet távolítani, ami lehetővé teszi, hogy az értékes anyagokban dús bor-sűrítményt visszahígítva idősek és betegek is fogyaszthassák.

2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS

2.1. Fekete ribiszke jellemzői

A fekete ribiszke a rózsavirágúak rendjébe (Rosales), a ribiszkéfélék (Grossulariaceae) családjába tartozó védett növény. Egy-másfél méter magas, általában tüskétlen cserje. Levelei 3-5 karéjúak, a levélszél durván fűrészelt, a levélfonák sárga olajmirigyekkel pontozott. Virágzata lecsüngő fürt, gyümölcse majdnem gömbölyű, nagy, fekete, jellegzetes illatú és zamatú. A fekete ribiszke a hűvös, párás időjárást szereti. Meleg, napos helyen csak rövid ideig marad bőtermő. A ribiszkék sekélyen gyökeresednek, ezért gyökérzetük levegőigényes.



A ribiszkét, mint kerti gyümölcsöt a XV. században, Hollandiában, Dániában, Észak-Németországban és a Balti-tenger mellékén kezdték termesztani. Közép- és Kelet-Európában vadon is terem. Hazánkban a középkor óta ismert, illetve termesztett gyümölcs. Az első magyar nyelvű leírást Lippay János 1667-ben megjelent, Posoni kert című könyvében olvashatjuk, amelyben tengeri szőlőnek és Szent János szőlőcskéjének nevezi. Az említett munkában a ribiszke sokoldalú felhasználhatóságáról is szó esik.

A bogyós gyümölcsűek nagy része vadon termő, amelyek termesztésbe vonása egyre nagyobb méreteket ölt. A friss gyümölcsök fogyasztásában fontos választékbővítők, gyorsan termőre fordulnak, könnyen szaporíthatók, élelmiszeriparilag sokoldalúan feldolgozhatók.

2.1.1. Kémiai összetétele, élettani hatásai

A fekete ribiszke összetétele táplálkozás-élettani szempontból rendkívül értékes, sokkal előnyösebb, mint a piros ribiszke összetétele (SOLTÉSZ 1998). A fekete és piros ribiszke kémiai összetételére vonatkozó adatokat az 1. táblázat mutatja. A többi gyümölcshez viszonyítva aránylag sok élelmi rostot tartalmaznak, amelyek serkentik az emésztő- és bélrendszer működését. A fekete ribiszke különösen kitűnő táplálkozás-élettani hatásáról számolnak be PAPP és PORPÁCZY (1999).

1. táblázat: A piros és a fekete ribiszke átlagos beltartalmi értékei 100 g gyümölcsre vonatkoztatva (PAPP 2004)

Összetétel	Egység	Piros ribiszke	Fekete ribiszke
Átlagos energia-tartalom	kJ	151	196
	kcal	36	47
Víz	g	84,7	81,3
Fehérje	g	1,13	1,28
Zsír	g	0,2	0,22
Oldható szénhidrát	g	7,44	9,96
Összes elemi rost	g	3,5	6,8
Összes ásványi anyag	g	0,63	0,8
Kálium	mg	238	310
Magnézium	mg	13	17
Kalcium	mg	29	46
Foszfor	mg	27	40
Vas	mg	0,91	1,29
Karotin	µg	38	0,14
E vitamin	mg	0,21	1
B1 vitamin	µg	40	51
B2 vitamin	µg	30	44
Nikotinamid	mg	0,23	0,28
B6 vitamin	µg	45	80
Biotin	µg	2,6	2,4
C-vitamin	mg	36	177
Almasav	g	0,29	0,41
Citromsav	g	2,07	2,88
Pektin	g	0,93	1,7

Nem meglepő tehát, hogy az utóbbi időben különösen a fekete ribiszke iránt nőtt világszerte az érdeklődés, és napjainkra termesztése hazánkban is elérte az évi 13-15 ezer tonnát, amelyből elsősorban sűrítmény és lé, valamint dzsem készül, jelentős mennyiség pedig exportra kerül.

A fekete ribiszke vitaminjai közül legértékesebb a C-vitamin tartalma, mely segít az influenza elleni védekezésben, az immunrendszer erősítésében, a fáradtságérzet leküzdésében. Kiemelkedő jelentőségét szemlélteti, hogy egy felnőtt ember napi C-vitamin szükségletét 50-60 fekete ribiszke bogyó elfogyasztása fedezi. További jelentős mennyiségben előforduló vitaminok a P-vitamin, a provitamin-A, valamint a B₁-, B₂- és B₃-vitamin (PAPP és PORPÁ CZY 1999). A fekete ribiszkében lévő PP-vitamin (nikotinsavamid) megvédi a C-vitamint az elbomlástól, B-vitamin tartalma idegvédő hatású.

Nagy mennyiségben tartalmaz antocianinokat, amelyeknek kedvező az élettani hatása és természetes színezőanyagként is használhatóak. A fekete ribiszke négy fő antocianinja: cianidin-3-glükózid, cianidin-3-rutinozid, delphinidin-3-glükózid, delphinidin-3-rutinozid (SLIMESTAD és SOLHEIM 2002, GOIFFON et al. 1999, DA COSTA et al. 1998, McDOUGALL et al. 2005). Említésre méltó a fekete ribiszke polifenol és flavonoid tartalma is (CZY ZOWSKA és POGORZELSKI 2004, HÄKKINEN et al. 1999), amelyeknek érfalvédő, érlelmeszesedést gátló, vérnyomáscsökkentő hatása van (HERTOG et al. 1997, KELI et al. 1996, KNEKT et al. 1996). Óvja a sejteket a rákos folyamatoktól, gátolja a tumorsejtek szaporodását.

Sokrétű ásványi anyag tartalmának (kálium, kalcium, magnézium, foszfor, kén, molibdén, cink, mangán, réz, vas, kobalt, bróm, bór, alumínium, rubídium, szelén, fluorid, nikkel) köszönhetően vértisztító hatású, az egyik legjobb szer a vér savtalanítására, illetve a vér sav-lúg egyensúlyának helyreállítására. Javítja a kapilláris vérereket, serkenti működésüket. A vas-, mangán- és réztartalom növeli a vörösvérsejtek és a vérfestő anyagok mennyiségét a szervezetben, ezért a gyermekek és nők vashiányos vérszegénységének kiváló természetes gyógyszere. Az ásványi sók, különösen a foszfor sói, helyreállítják az izmok energetikai tartalékait, megszüntetik a fáradtságérzetet (DÖRNYEI 2006).

Megfigyelések szerint a tömény feketeribiszke-lé jó hatású az epeváladék és a gyomorsav képzésére, az epeköves betegek állapota szembetűnően javul tőle. A feketeribiszke-lé gyógyhatását szív- és tüdőelégelenségben, arterioszklerózisban és hipertóniában szenvedő betegeknél is megfigyelték. Vizelethajtó hatása miatt jó méregtelenítő, fokozza a nátriumürítést, de a fontos káliumot a szervezetben hagyja. Alkalikussá teszi a vizeletet, oldja a húgykősav sóit, ezért ajánlott a reuma és köszvény gyógyításában. Az idősödő ember veséjének működése a kor előrehaladtával fokozatosan csökken. Ez a helytelen táplálkozás következménye, ugyanis az életünk során fokozatosan eldugulnak a vese kapilláris vérerei, s csökken a vese működési-képessége. A bogyós gyümölcsök fogyasztásával ez a folyamat késleltethető. Erre az egyik leghatékonyabb gyümölcs a fekete ribiszke. Rendszeres fogyasztásával csökkenthető a magas triglicerid- és koleszterinszint. Gyulladáscsökkentő hatása miatt torok- és mandulagyulladásnál, szájüreggyulladásnál is alkalmazzák.

A feketeribiszke-lé hat a mozgásszervi idegrendszer működésére is, aminek következtében gyógyítja a többgócú idegrendszeri gyulladást. A fekete ribiszke szörpje kitűnő gyógyszer a máj méregtelenítésére. Az emésztés szempontjából fontos a pektin tartalma, mely az almáéval (3 g/100 g) vetekszik. A vércukorszintet megfelelő szinten tartó szőlő- és gyümölcscukor-tartalma is magas (PAPP 2004).

A fekete ribiszke leveléből készített kellemes illatú és aromájú tea magas vérnyomás, vesebaj, ízületi bántalmak ellen hatásos. Légzőszervi betegségek esetén jó inhalálásra, öblítésre. A levelekből a fő hatóanyag vízben főzéssel kivonható (RÁPÓTY és ROMVÁRI 1990).

A fekete ribiszke magjának zsíros olaja gazdag gamma-linolénsavban, amely nagyon hasonlít a bőrünkben található zsiradékhoz. Mivel a bőr zsírtartalma folyamatosan változik, ingadozik, bőrünk könnyen fel tudja venni, és gyorsan be is tudja építeni ezeket a növényi zsiradékokat. A feketeribiszke-olaj megnyugtatja az érzékeny bőrt, ápolja a száraz, érdes részeket, és megállítja a viszketést (NOLI et al. 2007). A közelmúltban fedezték fel, hogy a gamma-linolénsav a prosztaglandin hormon (telítetlen zsírsav) előállításához is szükséges, melyre nagy szükség van az életfolyamatoknál. Az egész szervezet működését befolyásolhatják, a sejtek ki-be kapcsolására szolgálnak, és ezáltal erősítik az immunrendszert. Ha azonban nincs elegendő linolénsav a szervezetünkben, a védekezőrendszer legyengül.

2.2. Vörösbor

A szőlőtermesztés és borkészítés már évezredek óta ismert Földünk kedvező adottságokkal rendelkező területein. A szőlőkultúra őshazájából, Transzkaukáziából terjedt Nyugat-Ázsia ókori civilizált államaiba. Kis-Ázsián keresztül jutott el Görögországba, ahonnan végül megérkezett Kelet-Európába is. A bort már nagyon régóta ismerik, és kedvelik is az emberek. Része életük fontos eseményeinek: vallási szertartásoknak, ünnepi összejöveteleknek. Az ókori görögök is 3 fő szerepet tulajdonítottak a bornak: táplálék, orvosság, méreg.



A szőlő hasznosítása a történelem folyamán többcélú volt és a jelenben is az, de túlnyomórészt bort és mustsűrítményt készítenek belőle. Szüntelenül változó, fejlődő világunkban a szőlőtermesztés és borászat egyik fő célja változatlanul a kitűnő élvezeti értékű borok készítése.

Magyarország kétharmad része a szőlőtermesztés északi zónájába esik, földrajzi adottságaink a minőségi fehérborok termelésének kedveznek, de a borvidékek igen alkalmasak minőségi vörösborok készítésére is. Magyarországon 22 borvidék található. Az egyik legjelentősebb, Egri borvidék a Bükk hegység délnyugati oldalán húzódó dombvonulatokon terül el. Nagy múltra tekinthet vissza, elismertsége vörösboraihoz kötődik. Éghajlata száraz jellegű, későn tavaszodik. Talaja változatos, legjellemzőbbek a riolittufán kialakult mészből szegény, agyagbemosódásos barna erdőtalajok. Leghíresebb vörösbora az Egri Bikavér, melyet több kékszőlőfajta házasításából állítanak elő. Készítéséhez a következő szőlőfajták boraiból kell minimum hármat felhasználni: kadarka, kékfrankos, cabernet sauvignon, cabernet franc, merlot, portugieser (régebben kékoportó), pinot noir, blauburger, kékmedoc és zweigelt. Mély rubinvörös színű, nagyobb savtartalmú, bársonyos bor, melyhez fahordós érlelést alkalmaznak. A riolittufába vájt, kiegyenlített klímájú pincék kedvező, természetes környezetet kínálnak a borok érleléséhez (EPERJESI et al. 1998).

2.2.1. Kémiai összetétele, élettani hatásai

Pál apostol a Bibliában a következőt tanácsolta Timóteusznak: „Ne légy tovább vízivó, hanem élj egy kevés borral, gyomrodra és gyakori gyengélkedésedre való tekintetből.” (1Timóteus 5:23, Károli fordítás)

Már az első században is ismertek voltak a bor jótékony hatásai a szervezetre. Napjainkra a kutatások bebizonyították, hogy a mértékletes vörösborfogyasztásnak számos előnye van. Hatékony a szív- és érrendszeri betegségek, valamint a cukorbetegség megelőzésében, emellett nyugtató, altató, lázcsillapító hatása van, időskorban segít frissen tartani a szellemet (ESTRUCH 2000, KAUR et al. 2007). A vörösbor a fogyókúrában is sokat segíthet: amellett, hogy csökkenti a koleszterinszintet, nagyon jó hatással van az emésztésre, pH-értékének köszönhetően megkönnyíti a gyomor munkáját, így felgyorsítja az anyagcserét, és segít megtisztítani a szervezetet a mérgeanyagoktól (GAGO et al. 2007). A vörösbor titka a szőlő magjában és héjában megtalálható polifenolokban rejlik. A bor főleg ezeknek a kémiai anyagoknak köszönheti színét és ízét, valamint erőteljes antioxidáns hatását is, ami segít megakadályozni az LDL (alacsony sűrűségű lipoprotein), vagyis a rossz koleszterinek lerakódását, valamint gátolja az érrelmeszesedést és a magas vérnyomás kialakulását (AKÇAY et al. 2004, DELL'AGLI et al. 2004). Antiszeptikus hatása is említésre

méltó, már az ókorban is használták sebgyógyításra (Lukács 10:34). Az emberre patogén baktériumok elpusztulnak, elsősorban a polifenoloknak köszönhetően. Segít a rák megelőzésében (MERTENS-TALCOTT et al. 2008, MOON et al. 2006). Ezenkívül jótékony az idegrendszerre (SAIKO et al. 2008), az immunrendszerre (FALCHETTI et al. 2001), a hormonrendszerre, a mozgásszervekre nézve, és a bőrünk is szép lesz tőle. A polifenolok megakadályozzák, hogy a káros baktériumok savakat termeljenek a szánkba juttatott cukorból, s ezáltal alkalmasak arra, hogy megvédjék a fogzománcot (LUPI-PEGURIER et al. 2003). A nagy mennyiségben jelenlévő kálium is előnyös, fontos szerepe van az ionháztartásunkban, mert vizelethajtó hatású. A bor kémiai összetételét mutatja be a 2. és 3. táblázat.

2. táblázat: A bor kémiai összetétele (EPERJESI et al. 1998)

Alkoholok	Metil-alkohol		20-350 mg/l
	Etil-alkohol		7-17 v/v%
	Magasabbrendű alkoholok		150-500 mg/l
	Glicerín		6-10 g/l
	Szorbit		<100 mg/l
	2,3-butilén-glikol		0,42-1,46 g/l
	Mezo-inozit		300 mg/l
Cukrok	Hexózok	Glükóz	néhány tized g/l*
		Fruktóz	1-2 g/l*
	Pentózok		0,3-2 g/l
Szerves savak	L-borkősav		1-5 g/l
	L-almasav		0-8 g/l
	Citromsav		<1 g/l
	Borostyánkősav		0,5-1,5 g/l
	Tejsav		1-5 g/l
	Ecetsav		0,8-1 g/l
Fenolos vegyületek	Antocianinok		150-450 mg/l
	Rezveratrol		0,44-4,71 mg/l
Nitrogéntartalmú anyagok	Ammóniumkation		1-150 mg/l
	Amidok		néhány mg/l
	Aminosavak		15-540 mg/l
	Biogén aminok		1,65 - 13,06 mg/l
	Fehérjék		44-750 mg/l
Pektinek és poliszacharidok	Pektin		0,1-0,2 g/l
	Gumik		0,1-3 g/l
	Nyálkaanyagok, mézgák		néhány tized g/l

* száraz borok estén

Két negatív tulajdonsága is van a boroknak. A nagymennyiségű alkoholfogyasztás káros hatásai közismertek, így a bor is csak kismértékben orvosság – nagymértékben mérgező mind a gyomornak, mind a májnak. De a bort nem tekinthetjük egyszerű alkohol-víz elegynek (KLATSKY

2007). A másik káros anyag a borászati technológia során belekerülő kénessav, melynek erős csökkentésére törekednek. Mindezek ellenére inkább a jó tulajdonságai érvényesülnek a vörösbarnak. A kutatások azt bizonyítják, hogy egészségesebb és hosszabb életre számíthatunk, ha kis mennyiségben, de rendszeresen fogyasztunk vörösbort (KARLSEN et al. 2007).

3. táblázat: A vörösbort vitamin- és ásványi anyag tartalma (EPERJESI et al. 1998)

Vitaminok		Anionok		Kationok	
B ₁ (tiamin)	<10 µg/l	Cl ⁻	20-200 mg/l	K ⁺	100-1800 mg/l
B ₂ (riboflavin)	177 µg/l	SO ₄ ²⁻	50-100 mg/l	Na ⁺	10-200 mg/l
B ₆ (piridoxin)	0,35 mg/l	PO ₄ ³⁻	200-540 mg/l	Ca ²⁺	50-160 mg/l
B ₁₂ (kobalamin)	0,06 µg/l	SiO ₃ ²⁻	0-52 mg/l	Mg ²⁺	60-140 mg/l
H (biotin)	2,1 µg/l	Br ⁻	0,1-0,8 mg/l	Fe	5-15 mg/l
PP (nikotin-amid)	1,36 mg/l	F ⁻	~1 mg/l	Cu	0,1-2 mg/l
B ₅ (pantoténsav)	0,98 mg/l	I ⁻	néhány tized mg/l	Al ³⁺	<50 mg/l
B ₁₀ (folsav)	2 µg/l	BO ₃ ⁴⁻	10-80 mg/l	Mn ²⁺	1-2 mg/l
Mezo-inozit	0,33 g/l	NO ₃ ⁻	nyomokban	Pb ²⁺	0,1-0,4 mg/l
Kolin	35 mg/l			Zn ²⁺	0,1-5 mg/l
				As ³⁺	~0,01 mg/l

2.3. A vörösbort és fekete ribiszke értékes komponensei

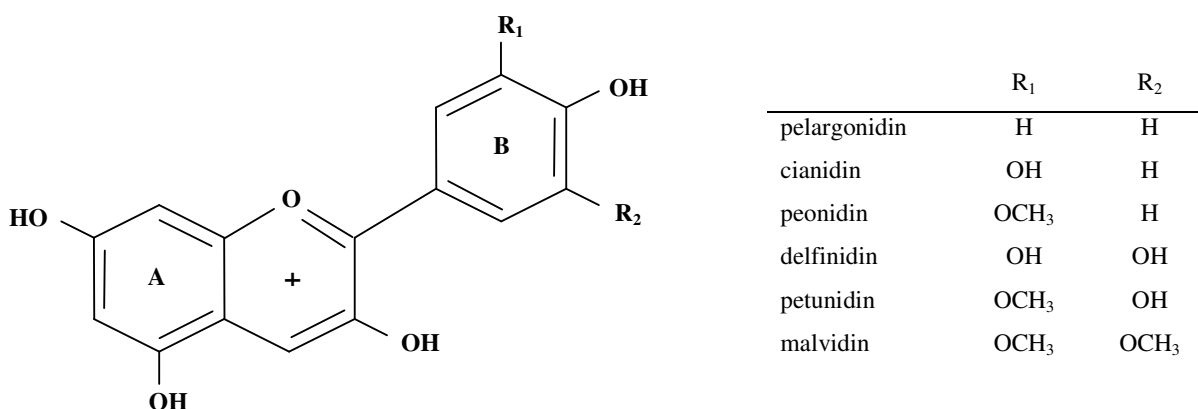
2.3.1. Antocianinok

Az antocianin szó a görög *ἄνθος* (anthos) és *κυανός* (kyanos) szavakból származik, amelyeknek jelentése virág, illetve kék. A megnevezést eredetileg a búzavirág, *Centaurea cyanus* kék színanyagának leírására használták. Az antocianinok polifenolos vegyületek, amelyek a virágok, gyümölcsök, levelek élénk színeit okozzák széles színskálán: lazac rózsaszíntől a piros és lila színeken keresztül egészen a sötétkéig. Ezek a vegyületek alkotják a vízdoldható színanyagok legnagyobb csoportját. Az analitikai technikák fejlődésének, és az antocianinok kedvező élettani hatásainak köszönhetően az elmúlt években megnövekedett a tudományos érdeklődés a színanyagok ezen csoportja iránt (JORDHEIM 2007).

Az antocianinok a flavonoidok csoportjába tartozó fenolos vegyületek, melyek tartalmaznak egy úgynevezett aglükon részt (antocianidin), amelyhez cukormolekulák, és sok esetben acil csoportok is kapcsolódnak. A leggyakrabban előforduló cukrok a glükóz, galaktóz, ramnóz, arabinóz, egyes esetekben diszacharidok is előfordulhatnak (pl. bodzánál). A cukorrész a vízdoldhatóságot javítja és megvédi a molekulát a kémiai, enzimes behatásoktól. Az antocianidin

molekulák egy 15 szénatomból álló vázat tartalmaznak (C₆–C₃–C₆ váz). Savas pH-n az antocianinok pozitív töltésűek, ezt az egyensúlyi formát flavilium kationnak nevezik (2-fenil-benzo-pirillium). Körülbelül 30 különböző antocianidint ismernek, mégis az antocianinok több mint 90 %-a a hat leggyakoribb antocianidinból származik: pelargonidin, cianidin, delphinidin, peonidin, petunidin és malvidin, melyek csupán a B gyűrűre kapcsolódó fenilcsoport fenolos hidroxiljainak számában és azok észterezettségi fokában különböznek egymástól (1. ábra).

A fekete ribiszke négy fő antocianint tartalmaz, melyek a cianidin és delphinidin származékai (cianidin-3-glükózid, cianidin-3-rutinozid, delphinidin-3-glükózid, delphinidin-3-rutinozid), míg a vörösbor a legújabb kutatások szerint mind a hat antocianidinból származó antocianinokat tartalmaz, de legnagyobb mennyiségben a malvinidin-3-glükózid van jelen.



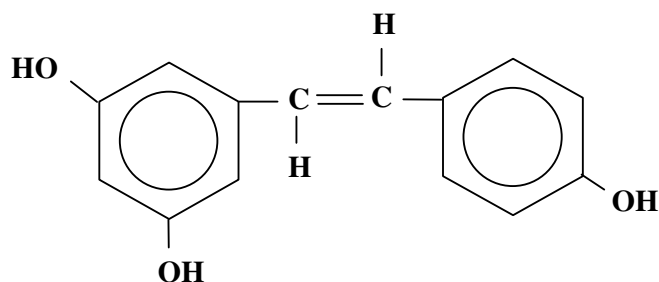
1. ábra: A természetben előforduló antocianidinek struktúrája

Az antocianinok az elmúlt 15 évben a kutatások előterébe kerültek a lehetséges kedvező élettani hatásaik miatt, napjainkra pedig fontos táplálék-kiegészítőkké váltak, legfőképpen az antioxidáns hatásuknak köszönhetően. Ezenkívül fontos szerepük van a szív- és érrendszeri megbetegedések gyógyításában, a rákkezelésben, a látás élesség javításában és bizonyos vírusok gátlásában, beleértve a HIV-1 vírust is (COOKE et al. 2005, HERTOOG et al. 1997, KELI et al. 1996, KNEKT et al. 1996, NETZEL et al. 2007, TAPIERO et al. 2002, WU et al. 2004, ZHANG et al. 2005).

2.3.2. Rezveratrol

Ezek a vegyületek a szőlőbogyó héjszerkezetében halmozódnak fel, de a magrészekben is megtalálhatóak (EPERJESI et al. 1998). A vörösbor egyik legértékesebb komponense. A nem flavonoid rezveratrol a stilbének családjába tartozó fenolos vegyület, mely α,β -difenil-etilén

alapvázat tartalmaz. Két geometriai izomerje van: transz- és cisz-rezveratrol. A természetben főleg a transz-izomerrel találkozunk (2. ábra). Ez stabilabb, mint a cisz-izomer, mert a fenil csoportok átlósan helyezkednek el.



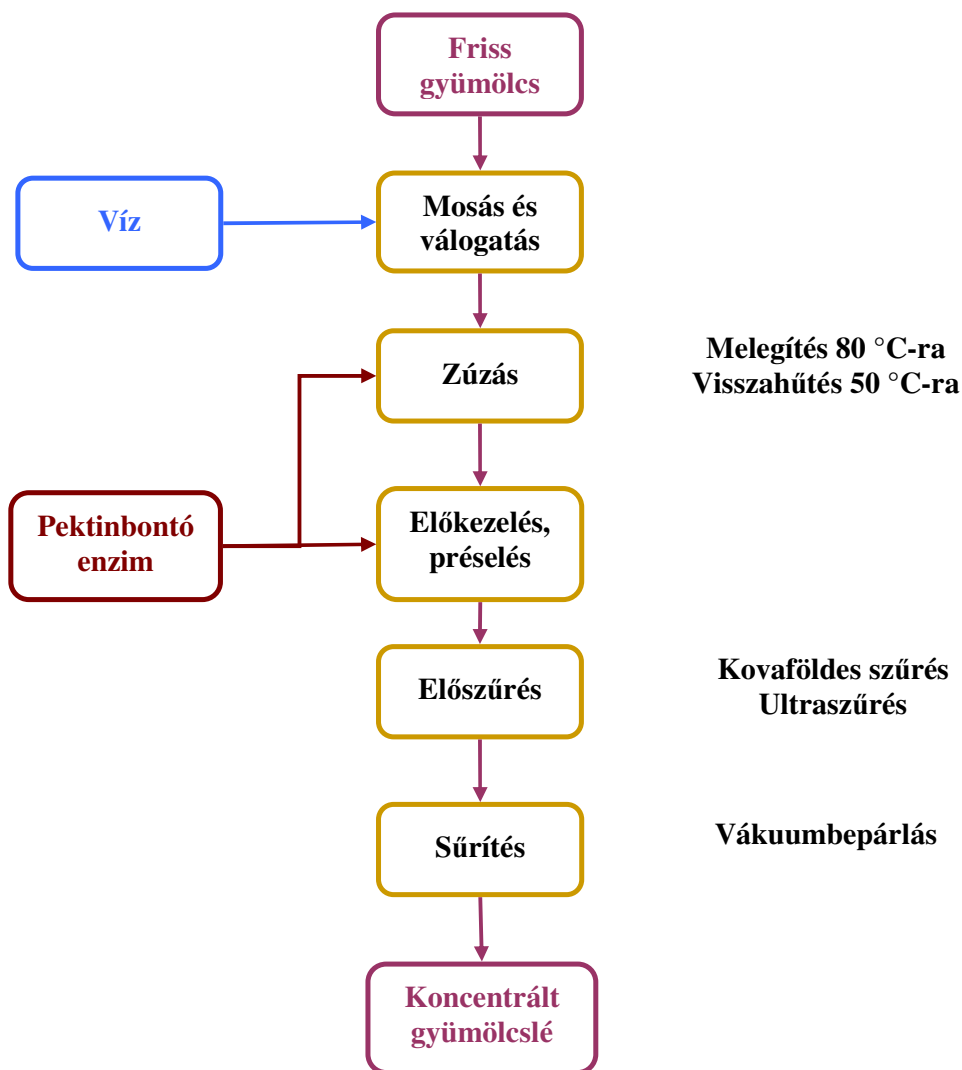
2. ábra: Transz-rezveratrol (3,5,4'-trihidroxi-transz-difenil-etilén) struktúrája

A rezveratrol kettős élettani hatással bír. Egyrészt növényi védőanyag, megvédi a szőlőt a gombás fertőzésekkel szemben (növényi immunanyag), másrészt kedvező gyógyszeres hatása is van. E hatások ma már két nagy csoportra oszthatók, mint kémiai védőhatások (pl. antimutagén, antiallergiás, antioxidáns, gyulladáscsökkentő, fájdalomcsillapító, neuroprotektív hatás) és ölő-gátló hatások (pl. általános antimikrobiális hatás, kedvező hatás a kémiai karcinogenezis mindhárom fő fázisában, szelektív ölő-gátló hatás a leukémiás sejtekre). Gyorsítják a vérből a koleszterin kiürülését, valamint stabilizálják az érfalak rugalmasságát biztosító rostokat, segítenek a szív- és érrendszeri betegségek elleni védekezésben (BURSTEIN et al. 2007, DOLARA et al. 2005, FRÉMONT 2000, KAVAS et al. 2007, WANG et al. 2007). A legújabb kutatások szerint segítenek a Parkinson-, Alzheimer- és Huntington-kór megelőzésében és gyógyításában is (SAIKO et al. 2008).

2.4. Gyümölcslé-koncentrátumok a piacon

A gyümölcslé-koncentrátumok már 1945 óta jelen vannak az Egyesült Államok piacán. Megjelenésük oka egyrészt, hogy stabilizált állapotban, csökkentett térfogatban és súllyal a gyümölcsleveket kisebb költséggel tárolhatók, csomagolhatók és szállíthatók. Másrészt így megoldódik az érés szezonális jellegének problémája, elérhető a termesztés és a feldolgozás időbeli elhatárolódása, tehát gazdaságosabban használhatók fel – a könnyen romló, híg levekkel szemben. (ÁLVAREZ et al. 2000).

A gyümölcslé-koncentrátumok hagyományos ipari előállítása a legtöbb esetben a következőképpen történik (3. ábra):



3. ábra: A gyümölcslé-sűrítmény gyártásának hagyományos technológiája

A beérkezett gyümölcsöt mosás és válogatás után zúzzák, amit egy pektinbontó enzimkezelés követ. A különféle pektinbontó enzimek (celluláz, hemicelluláz, pektináz) hatására a gyümölcs sejtszerkezete megbomlik, ezáltal a következő művelet, a préselés hatékonysága – a pép kedvezőbb préselhetőségi adottságai következtében – jelentősen megnövekszik. A zúzalék préselése után a kinyert levet létisztítás céljából ismét speciális enzimekkel (pektináz, amiláz, hemicelluláz, arabináz), illetve derítőszerekkel (bentonit, zselatin, kovasavszol) kezelik. A szűrés vákuumdobszűrővel, kovaföldszűrővel vagy ultraszűrőssel történik. Mindezek után következik a besűrítés, amelyet az iparban hagyományosan több fokozatú vákuumbepárlóval valósítanak meg. A hőmérséklet a sorba kapcsolt testekben 45 és 90 °C között változik. Mivel e művelet során a kis molekulatömegű illó aromaanyagok döntő része eltávozik a folyadék fázisból, általános gyakorlat az aroma-komponensek koncentrálás előtti szeparálása bepárlást követő desztillációval az –

általában 80 °C hőmérsékleten végrehajtott – második bepárlási lépés fejtermékéből. A gyümölcsle ezek után a kívánt töménységig bepárolható, majd az aromakonzentrátum abba visszatáplálható (ASHURST 2005, BAGGER-JORGENSEN et al. 2004, ÁLVAREZ et al. 2000).

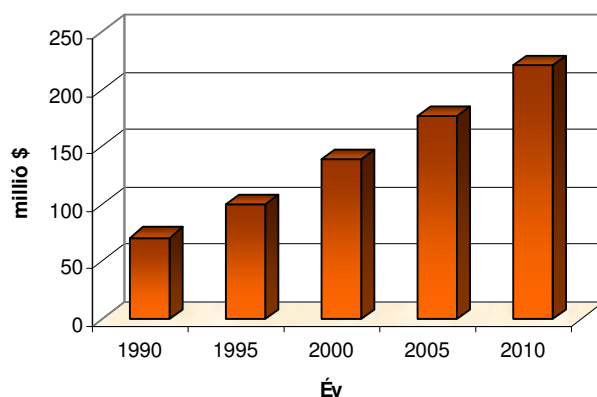
A hagyományos gyümölcslé-előállítási technológia rendkívül munka- és időigényes, emellett pedig kizárólag szakaszos üzemmódban működtetik. Az elengedhetetlenül szükséges hozzáadott anyagok gyakran adnak nemkívánatos utóíz az előállított terméknek. A visszaforgatásra alkalmatlan – enzimet, adalékanyagokat is jelentős részben tartalmazó – szűrőlepleny kezelése, deponálása pedig nagymértékű környezetterhelést jelent. A bepárlással történő gyümölcslé-konzentrálás továbbá – a magas hőmérséklet következtében – károsodást okoz a gyümölcslé vitamin- és aromaprofiljában, a könnyen illó íz- és illatanyagok a rendszerben csak igen nagy nehézségek árán tarthatók benn. Emellett maga a folyamat is rendkívül energiaigényes. A hagyományos többlépcsős vákuumbepárlás eredménye tehát a friss gyümölcsaromák nagy részének elvesztése, színanyagbomlás, a vitaminok bomlása, valamint egy bizonyos „főtt” íz, ami a hőhatásnak tulajdonítható (MIKKELSEN és POLL 2002, VARMING et al. 2004).

2.5. Membrántechnika fejlődése

A növényekben és élő szervezetekben a víz szállítása ozmózis segítségével történik. Például amikor a gyökerek vizet szívnak fel, a sejtfalak egy természetes ozmózis-membránt képeznek. Az első membránszeparációs műveletet Nollet Abbé, francia szerzetes végezte el 1748-ban. Megfigyelte, hogy ha a sertés húgyhólyagjában tárolt bort vízbe helyezik, akkor a borba víz kerül. A diffúzió jelenségének első kutatói is természetes membránokat (tehenek pericardiumát, halak úszóhólyagját, békák bőrét, hagyma hártáját) használták a dialízis és az ozmózis tanulmányozásához. Kelet-európai gazdálkodók már évtizedekkel ezelőtt a maguk javára fordították a membrán segítségével végrehajtott ozmotikus dehidratáció lehetőségét, amikor frissen facsart gyümölcslevet tartalmazó, féligáteresztő anyagból készült zsákot merítettek tömény sóoldatba (CZUKOR et al. 2003). Bár a gyümölcslé víztartalma így jelentősen lecsökkent, komoly problémát jelentett az eljárás lassúságán (a kellő töménység elérésének érdekében a zsákokat egész éjszakán át az ozmotikus oldatban kellett tartani) túl a felhasznált membrán sóoldattal szembeni megbízhatatlan retenciója. Az ozmotikus jelenségek addig kiaknázatlan hajtóerejét összetettebb berendezésekben először Popper és munkatársai hasznosították 1966-ban. Ők használtak először a művelethez fordított ozmózis membránokat, és alkalmaztak különféle (lap és csöves) modul-konfigurációkat (PETROTOS és LAZARIDES 2001).

A mesterséges membrán sikeres előállításához az első lépést Schoenbein tette meg 1846-ban, akinek sikerült nitrocellulózt szintetizálnia. 1855-ben ebből készítette el Fick az első mesterséges membránt. A nitrocellulóz szinte napjainkig megtartotta jelentőségét, hiszen a közelmúltig cellulóz-nitrátból, illetve más, szubsztituált cellulózszármazékokból készült membránok kerültek legnagyobb mennyiségben a kereskedelmi forgalomba (FONYÓ és FÁBRY 1998).

A kereskedelmi gyártás alapjait megteremtő szabadalmi bejelentés 1918-ban, a magyar származású kémiai Nobel-díjas, Zsigmondy Richárd nevéhez fűződik. A membránok, a membrántechnika fejlődésének felgyorsulása a II. világháborút követő hidegháborús időszakban történt, a bakteriológiai fegyverek kifejlesztésével párhuzamosan. Napjainkra már széles körben elterjedt a membránszeparáció használata, és újabb alkalmazási területekkel bővül. A mesterséges membránok alkalmazása a fejlett ipari országokban az 1970-es évek első felében kezdte meg napjainkban is tartó térhódítását.



4. ábra: Az élelmiszer- és italiparban alkalmazott membránok piaci értékének alakulása 1990 és 2010 között (millió \$) (BBC jelentés, 2006)

Élelmiszeripari alkalmazásokban a membrános eljárások piaci értéke már 2000-re megkétszereződött az 1990-es év hasonló adataihoz viszonyítva, míg napjainkban megközelíti, majd az előrejelzések alapján 2011-re jóval meghaladja – 4,6 %-os növekedési rátával számolva – a 200 millió USD-t (4. ábra).

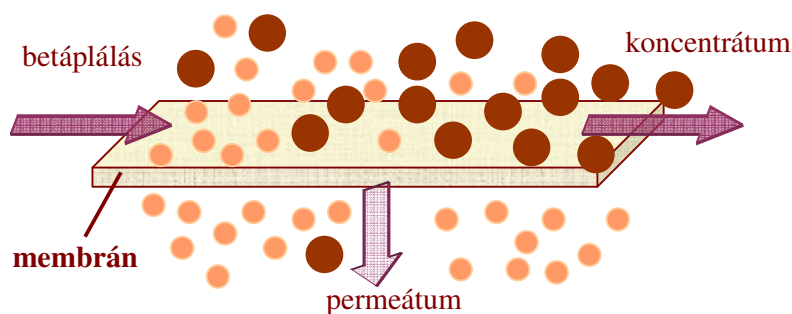
2.6. Membránműveletek alapjai

Minden membránművelet „szíve” a membrán. A membrán (latin eredetű szó, jelentése hártya, héj), olyan válaszfal, amely szelektív áteresztőképességének köszönhetően az anyagok

szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé. A membránoknak azt a tulajdonságát, hogy a különböző anyagokat különböző mértékben engedik át, permszelektivitásnak nevezzük. A permszelektív kifejezés magában foglalja a membránszeparáció szempontjából fontos legjellemzőbb tulajdonságokat: a permeabilitást (áteresztőképességet) és a szelektivitást (MULDER 1997, FONYÓ és FÁBRY 1998).

RAUTENBACH (1997) szerint tágabb értelemben minden membrán egy szűrő, ahol a normál szűréshez hasonlóan azáltal megy végbe az elválasztás, hogy a szétválasztandó elegy legalább egy komponense akadálytalanul átmegy a membránon, míg a többit a membrán nagyobb mértékben vagy kevésbé visszatartja.

A hagyományos értelemben vett szűréssel szemben a membránok a molekuláris tartományban is lehetővé teszik a szétválasztást, így versenytársává válnak a klasszikus szétválasztási alpműveleteknek, mint a desztilláció vagy adszorpció.



Hajtóerő: Δp , Δc , ΔT , $\Delta \mu$

5. ábra: Membránszeparáció sematikus ábrája lapmembránon

A membránszeparációs műveletek általános elvét mutatja az 5. ábra. A szétválasztandó elegyet a membrán egyik, ún. betáplálási oldalára vezetjük, és nyomás- (Δp), koncentráció- (Δc), hőmérséklet- (ΔT) vagy kémiai potenciálkülönbséget ($\Delta \mu$) hozunk létre a membránon keresztül, mint hajtóerőt. A hajtóerő hatására az elegy egyes komponensei keresztülhaladnak a membránon és annak átellenes ún. permeátum oldalára kerülnek.

2.6.1. Membránműveletek legfontosabb jellemzői

A membránműveleteket két nagy csoportba sorolhatjuk be:

A **membránszűrési eljárások** közé tartozik a mikroszűrés (MF), az ultraszűrés (UF), a nanoszűrés (NF) és a fordított ozmózis (RO). A membrán két oldala közötti nyomáskülönbség

hatására következnek be a szelektív anyagtranszport.

Az **anyagátadási műveletek** közé tartozik a pervaporáció (PV), a gőzpermeáció (PV), a membrándeztilláció (MD), az ozmotikus desztilláció (OD), a membránabszorpció és –deszorpció (MAB), valamint a membránextrakció (MEX). Ezek egyensúlyon alapuló műveletek, az anyagátadás hajtóereje gőznyomáskülönbség, hőmérsékletkülönbség vagy koncentráció-különbség (BÉLAFINÉ 2002). Főbb jellemzőiket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat: A membránműveletek jellemzői

Művelet	Szétválasztás hajtóereje	Anyagátadási mechanizmus	Membránon áthaladó komponens
Mikroszűrés (MF)	nyomáskülönbség	konvekciós szitahatás	oldószer
Ultraszűrés (UF)		konvekciós szitahatás	oldószer
Nanoszűrés (NF)		konvekciós szitahatás	oldószer
Fordított ozmózis (RO)		diffúzió	oldószer
Gőzpermeáció (VP)	gőznyomáskülönbség	diffúzió	oldott komponens
Pervaporáció (PV)	gőznyomáskülönbség	diffúzió	oldott komponens
Membrándeztilláció (MD)	hőmérsékletkülönbség	diffúzió	oldószer
Ozmotikus desztilláció (OD)	koncentráció-különbség	diffúzió	oldószer
Membránabszorpció (MAB)	koncentráció-különbség	diffúzió	oldott komponens
Membránextrakció (MEX)	koncentráció-különbség	diffúzió	oldott komponens

2.6.2. Szűrési eljárások

Dead-end (hagyományos): akkor alkalmazzák, ha a kiszűrendő komponensek koncentrációja alacsony (0,1 %-nál kisebb). A szűrendő folyadékáramot merőlegesen vezetjük rá a szűrőmembránra, megfelelő nyomást biztosítva a folyadékfázis áthaladásához. A kiszűrt részecskék vagy molekulák pedig egy relatíve vékonyrétegű szűrőt fognak képezni a membrán felületén. Nagymértékben hasonlít a klasszikus szűréshez és hasonlóképpen is modellezhető.

Cross-flow (keresztáramú): ez az elterjedtebb eljárás. A szűrendő folyadékelegyet nagy áramlási sebességgel tangenciálisan áramoltatjuk a membrán előtt, miközben a nyomáskülönbség következtében a folyadék egy része áthatol a membrán pórusain (permeátum), az elegy főárama pedig magával hordozva a részecskéket/oldott molekulákat (retentátum) továbbhalad (5. ábra). Ellentétben a dead-end eljárással, itt nem képződik szűrőlepleny, csak az elegy koncentrációja fog növekedni a membrán felületén.

A membránszűrési eljárások a szűrőmembrán pórusmérete alapján 4 szűrési tartományba sorolhatók (5. táblázat). A pórusméret csökkenésével az alkalmazandó üzemi nyomást általában növelni kell. A táblázatban szereplő számok hozzávetőleges értékek.

5. táblázat: Membránszűrési eljárások csoportosítása

Művelet	Pórusméret	Kiszűrhető molekulák tömege (Da)	Nyomáskülönbség (bar)
MF	0,1 – 10 μm	$10^5 - 10^7$	1 – 3
UF	10 – 100 nm	$10^3 - 10^6$	3 – 10
NF	1 – 10 nm	$10^2 - 10^4$	10 – 40
RO	0,1 – 1 nm	$10 - 10^2$	30 – 100

2.6.3. Membránszűrési eljárások jellemzése

Mikroszűrés

A membrános műveletek közül a mikroszűrés áll legközelebb a klasszikus szűréshez. A pórusokon keresztül az áramlás lamináris. Így az áramlás leírására alkalmazható a Hagen-Poiseuille és a Kozeny-Carman egyenlet is. A fluxus fordítottan arányos a viszkozitással, a térfogatáram függ a porozitástól és a pórusmérettől. Ez a legrégebben alkalmazott membránművelet. Sokféle szerves és szervesetlen anyagból állítanak elő pórusos mikroszűrő membránokat napjainkban, amelyek lehetnek szimmetrikusak, aszimmetrikusak (BÉLAFINÉ 2002). Alkalmazhatók szakaszos és cross-flow módban is. Számolni kell a koncentráció-polarizációval, valamint az eltömődéssel is (CZEKAJ et al. 2000, VERNHET et al. 2003). A membrán tisztítására leggyakrabban kémiai módszereket alkalmaznak. A mikroszűrés élelmiszeripari alkalmazásait a 6. táblázat tartalmazza

(LAWRENCE et al. 2007, GAN et al. 2001, URKIAGA et al. 2002, HAKIMZADEH et al. 2006, HAFIDI et al. 2005, MATTA et al. 2004).

Ultraszűrés

Az ultraszűrés a mikroszűrés és a nanoszűrés közötti mérettartományban alkalmazható membrános eljárás. A mikroszűréshez hasonlóan az ultraszűrő membránok is pórusosak, legfontosabb különbség a pórus méretében van. Az ultraszűrő membránok egyik fontos jellemzője a vágási érték (molecular weight of cut off - MWCO). A vágási érték az a molekulaméret, amelyet a membrán 90%-ban visszatart. Az ultraszűrésnél is fellép a koncentráció-polarizáció, valamint egy idő után eltömődhet a membrán. A borászatban pl. a fémek kiszűrésére is alkalmas módszer. (McKINNON és SCOLLARY 1997, CASSANO-CONIDI et al. 2007, De BRUIJN és BÓRQUEZ 2006, WAN et al. 2006, BHATTACHARJEE et al. 2006)

Nanoszűrés

A nanoszűrő membránok átmenetet képeznek a pórusos és a nem pórusos, sűrű membránok között és így olyan kisméretű molekulák kiszűrésére alkalmasak, mint például a cukor. A megnövekedett membránellenállás és – e kis molekulatömegű anyagoknál jelentkező – ozmózisnyomás leküzdéséhez az előző műveletekhez képest lényegesen nagyobb nyomást kell alkalmazni (BÉLAFINÉ 2002). Alkalmazása igen széleskörű, néhány példát a 6. táblázatban tüntettem fel (REKTOR és VATAI 2004, ATRA et al. 2005, KORIS és VATAI 2002, WARCZOK et al. 2004).

Fordított ozmózis

A fordított ozmózis membránok – a vízen kívül – többnyire mindent visszatartanak. Só-visszatartásuk ~99,9 %. A szétválasztás mechanizmusa még nem teljesen tisztázott. Négy elmélet magyarázza a működését: a szitaeffektus, a nedvesített felület, a szorpciós-kapilláris és az oldódás-diffúzió modell. Míg a mikroszűrés, ultraszűrés és nanoszűrés esetében gyakorlatilag csak a szitaeffektus érvényesül, úgy itt még a fent említett három elmélet is feltételezett, amelyek azon alapulnak, hogy a vízmolekulák lényegesen gyorsabban jutnak át, mint a sómolekulák. Élelmiszeripari alkalmazása elsősorban különböző termékek besűrítésére terjed ki, ezen belül csaknem 30 éve foglalkoztatja a gyümölcsfeldolgozó iparágat a fordított ozmózissal történő gyümölcslé-koncentráció (JIAO et al. 2004, JESUS et al. 2007, MIETTON-PEUCHOT et al. 2002, REKTOR et al. 2007, MADAENI és ZERESHKI 2007, CATARINO et al. 2006).

6. táblázat: Példák a membránszűrés élelmiszeripari alkalmazásaira

Mikroszűrés (MF)	Tej hideg sterilizálása, zsírtalanítása
	Sörélesztő kiszűrése fermentléből
	Bor sterilizálása, tükrösítése
	Gyümölcslevek tükrösítése
	Híg cukoroldat tisztítása
	Olivaolaj-gyártásnál szilárd anyagok eltávolítása és KOI csökkentés
Ultraszűrés (UF)	Tejsavó feldolgozás, fehérjék besűrítése
	Sajtgyártásnál fehérje besűrítése
	Almaléből zavarosító komponensek kiszűrése
	Tojásfehérje besűrítése (szárítás előtt)
	Fermentációnál enzimek besűrítése, tisztítása
Nanoszűrés (NF) és fordított ozmózis (RO)	Tejsavó részleges sótalanítása és besűrítése (NF)
	Növényolaj finomítása (NF)
	Gyümölcsle-sűrítmény gyártása (UF+RO, NF)
	Tej besűrítése a tejporgyártás első lépéseként (RO)
	Híg cukoroldat elősűrítése (RO)
	Alkoholmentes sör gyártása (RO)

2.6.4. Membránszeparáció jellemző mutatói

Fluxus (permeációs sebesség)

A fluxus erősen függ a hőmérséklettől és nyomástól. A szűrőmembrán áteresztőképességét, tehát a membránon átáramlott anyag átlagos sebességét a következő egyenlet írja le:

$$J = \frac{dV}{A_m \cdot dt} \quad (1)$$

ahol J a permeátum fluxusát [L/(m²h)], V a szűrletmennyiséget [L], A_m a szűrőfelületet [m²], t pedig az időt [h] jelzi.

Transzmembrán nyomáskülönbség

Ez a szűréshez szükséges nyomáskülönbség, a membrán két oldalán előállított nyomások különbsége. A membrán szűrőoldala fölött nagy sebességgel áramló anyag a súrlódás következtében nyomásvesztést szenved (p_{be} nyomásról p_{ki}-re csökken), ezért a szűrőoldalon a nyomások számtani átlagával számolunk:

$$\Delta p_{TM} = \frac{p_{be} + p_{ki}}{2} - p_0 \quad (2)$$

amely egyenletben Δp_{TM} a transzmembrán nyomáskülönbség [bar], p_{be} a membrán előtti nyomás [bar], p_{ki} a membrán után, a szűrőoldalon mérhető nyomás [bar], p_0 a permeátum oldali nyomás [bar].

Visszatartás

A membrán szelektivitása kifejezhető a retenciával (R_V , visszatartás, retention), vagy a szelektivitási tényezővel. A visszatartás a következőképpen adható meg:

$$R_V = \left(1 - \frac{c_P}{c_R}\right) \cdot 100 \text{ [\%]} \quad (3)$$

ahol c_P az oldott anyag koncentrációja a permeátumban, c_R az oldott anyag koncentrációja a sűrítményben [általában kg/kg]. R_V tehát kifejezi a membránszűrés által megvalósított relatív koncentrációváltozást.

R_V dimenziómentes paraméter, de függ az alkalmazott koncentráció egységétől, R_V értéke 1 és 0 között változhat. 1 akkor, ha a membrán 100%-ban visszatartja az adott komponenst, 0 ha nem tartja vissza (0 %).

Szelektivitás

A szelektivitást az ún. szeparációs (vagy szelektivitási) faktorról is megadhatjuk. Egy A és B komponensből álló elegy esetén a szelektivitási tényező $\alpha_{A/B}$ a következőképpen számítható:

$$\alpha_{A/B} = \frac{\frac{y_A}{x_A}}{\frac{y_B}{x_B}} \quad (4)$$

ahol y_A és y_B a két komponens koncentrációja a permeátumban [mol/mol], míg x_A és x_B a sűrítményben [mol/mol].

A szelektivitási tényező értéke általában az egységnél nagyobb. Ha nagyjából a B komponens jut át a membránon, akkor érdemesebb $\alpha_{B/A}$ –ként definiálni a faktort. Abban az esetben, ha a szelektivitási tényező értéke 1, nincs szeparáció. (BÉLAFINÉ 2002)

Kihozatal

A kihozatal jellemzi a folyamat hatásfokát vagyis, hogy a betáplált anyag mekkora része került permeátumként leválasztásra:

$$Y = \frac{V_P}{V_F} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (5)$$

ahol Y a kihozatal [%], V_P a szűrlet mennyisége [m^3], V_F a betáplálás mennyisége [m^3]

Sűrítési arány

A sűrítési arány megmutatja, hogy a folyamat során a betáplált elegy kiindulási térfogatához képest mennyire sűrítettük be a retentátumot:

$$f = \frac{V_F}{V_R} = \frac{V_F}{V_F - V_P} \quad (6)$$

ahol f a sűrítési arány, V_F a betáplált elegy térfogata [m^3], V_R a retentátum térfogata [m^3]

A sűrítési arány és a kihozatal közti összefüggés:

$$Y = 1 - \frac{1}{f} \quad (7)$$

2.6.5. Membránok anyaga és konfigurációi

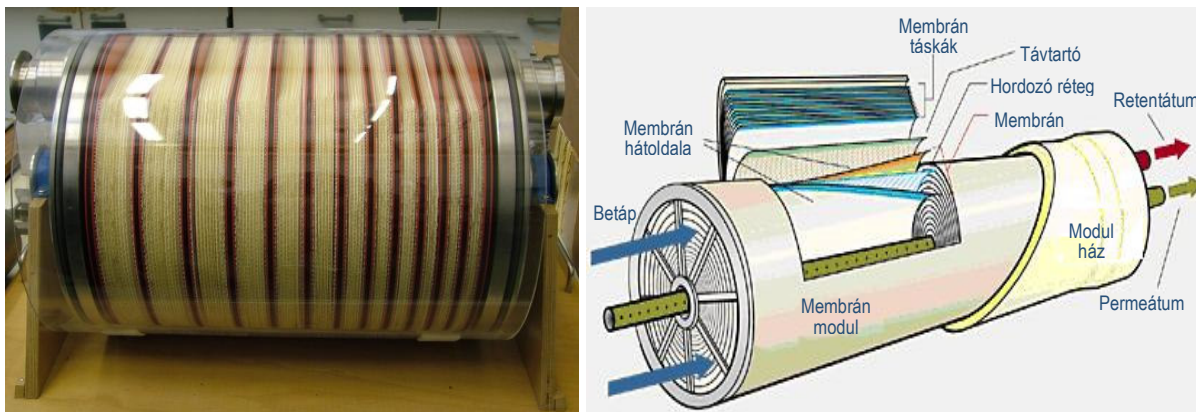
A membránok anyaga sokféle lehet: pl. kerámia, teflon, üveg; ritkábban fém, grafit, sőt léteznek folyadékmembránok is. A polimerek nagy szerkezeti változatossága és tulajdonságaik messzemenő befolyásolhatósága azonban különösen alkalmassá teszi ezt az anyagcsaládot membránszűrők készítésére. A műanyag membránok szelektivitása, áteresztőképessége, könnyű gyárthatósága növeli szerepüket az anyagszétválasztásban és a membránreaktorokban.

A membránok szelektivitását végső soron az oldhatóságban (az áthatoló molekula és a membrán molekulái közötti kölcsönhatásokban) és a mozgási lehetőségekben (makromolekulák merevsége; pórusok mérete, eloszlása) mutatkozó tulajdonságok szabják meg.

A membrán önmagában nem alkalmas termelési, elválasztási feladat megoldására; erre szolgáló technológiai megjelenési formája a membrán-modul. A membrán térbeli elrendezése szerint megkülönböztetünk: lap (flat sheet vagy plate and frame), spiráltekercs (spiral wound), cső (tube) és üreges szál, vagy kapilláris típusú (hollow fiber) modulokat, amelyek tartalmazzák azokat a szerelvényeket is, amelyek a szürendő anyag, ill. a szétválasztott komponensek továbbításához szükségesek (BÉLAFINÉ 2002).

Az iparban elsőként a lapmodult alkalmazták (6. ábra). A kör, ovális vagy szögletes alakú membránlapokat tartóelemekkel választják el egymástól. A modul vízszintesen és függőlegesen is

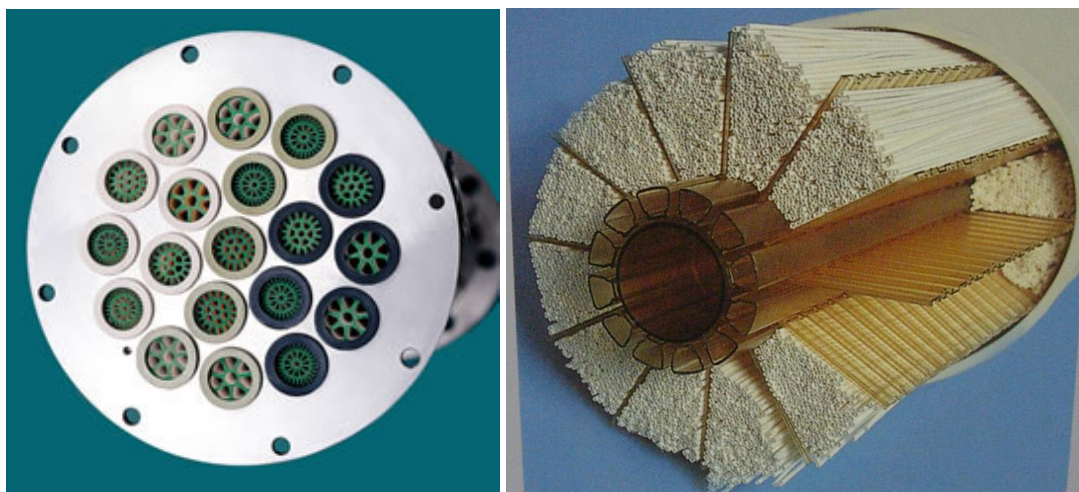
elhelyezhető, előnye az egyszerű felépítés, szerelhetőség. Hátránya viszont, hogy nagy a helyigénye.



6. ábra: Lap- és spiráltekercs modul

A helyigény problémájának megoldására fejlesztették ki a spiráltekercs modulokat (6. ábra). Egy perforált csőre spirál alakban tekercselik fel a síklap formájú membránokat membrántáskák formájában, melyek két felületi membránból állnak, amelyeket egy hordozóréteg választ el egymástól.

A legegyszerűbb csőmodul egyetlen cső alakú membránból áll, amit külső köpeny burkol. Gyakoribb, hogy néhány csövet helyeznek el egy modulon belül (7. ábra).



7. ábra: Cső- és kapilláris modulok

A kapilláris típusú modulokat összefogott membránköteg alkotja, melyek végeit műgyantába való beöntéssel rögzítik. A modulban elhelyezett kapillárisok hossza és száma változó, így a modulok teljesítménye is változtatható (7. ábra).

2.7. Membránműveletek a gyümölcslegyártásban és a borászatban

A hagyományos gyümölcslegyártás hátrányait a 2.4. fejezetben ismertettem. Amióta a fogyasztók gyümölcslé vásárlásakor előnyben részesítik a frissen facsart gyümölcslé ízét, aromáját és megjelenését, a mérnökök és a feldolgozók olyan új, vagy módosított technológiák kifejlesztésén fáradoznak, amelyek segítségével megtarthatók a frissen facsart lére jellemző tulajdonságok a sűrítőanyagban és a visszahígított lében egyaránt. Komoly erőfeszítéseket tettek olyan jobb módszerek kifejlesztésére, mint a kriokoncentráció (a víz kifagyasztása után a kristályok mechanikai elválasztása a meg nem fagyott oldatból), a liofilezés (a víz eltávolítása fagyasztás, majd a jég szublimálása útján) és a membránokkal (ultraszűrés és fordított ozmózis) való gyümölcslé-sűrítőanyag előállítás (BAILEY et al. 2000, HOGAN et al. 1998, KOROKNAI 2006). Az első két – igen magas üzemi költségekkel dolgozó – eljárással szemben a legígéretesebb alternatíva a membrános koncentráció, amely – az ugyan jelentős – beruházási költségen túl gazdaságosan használható. Az elmúlt években számos publikáció jelent meg a membránokkal végzett gyümölcslé-sűrítőanyag előállítás témakörében. A gyümölcslevek előszűrését elsősorban ultraszűréssel valósítják meg, például CASSANO-MARCHIO és mtsai (2007) vérnarancs- majd kivile tükrösítésére alkalmazták az ultraszűrést (CASSANO-DONATO et al. 2007), korábban pedig citrus- és sárgarépalé előszűrésére (CASSANO et al. 2003). MOßHAMMER és mtsai (2006) egy 0,2 µm pórusméretű mikroszűrő membránnal tükrösítették a kaktusz gyümölcsből nyert levet. Az integrált technológiáknál a besűrítést egy vagy két lépcsőben oldják meg: GALAVERNA és mtsai (2008) csöves ultraszűrő membránt alkalmaztak vérnarancs-lé előszűrésére, majd egy spiráltekercs fordított ozmózis membránnal elősűrítették a gyümölcslevet (21,4 °Brix), végsűrítéshez ozmotikus desztillációt alkalmaztak (60 °Brix). Megvizsgálták a minták összes antioxidáns kapacitását, C-vitamin-, flavonol- és antocianin tartalmát. Megállapították, hogy a hagyományos bepárláshoz képest sokkal kisebb volt az értékes anyag veszteség a membránokkal végzett sűrítés esetében. CASSANO-DRIOLI és mtsai (2007) az ultraszűrt kivilevet egy lépésben, ozmotikus desztillációval sűrítették be 66,6 °Brix szárazanyag-tartalomig. JIAO és mtsai (2004) többféle gyümölcsre (alma, narancs, mandarin, vérnarancs, kivi, szőlő) dolgoztak ki integrált membrános sűrítési módszereket. Ezek nagyon különböző elemeket tartalmaznak, különböző kapcsolásokban a víz eltávolítására: MF, UF, NF, RO, OD, MD, kifagyasztás, bepárlás, a pulp melegítéses csíráztatása.

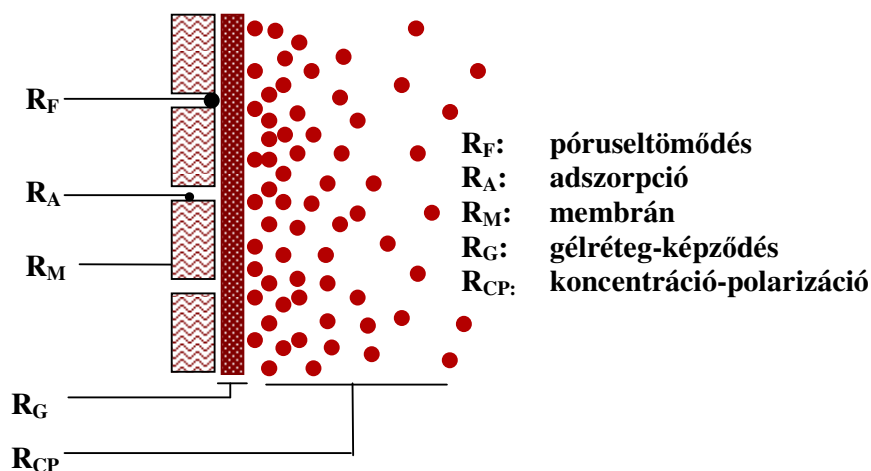
Minden gyümölcsnél más a célszerű és gazdaságos megoldás. Mivel a feketeribiszke-lé membránokkal történő besűrítését még nem dolgozták ki, ezért célom volt a membrános sűrítés alapjainak kidolgozása, amely megkíméli az értékes anyagokat.

A borászati technológiában is már régóta alkalmaznak membránokat, bár kezdetben nem tudták, mely anyagokból készült membránok lehetnének a legalkalmasabbak. Elsőként keresztáramú mikroszűrést alkalmaztak a bor tükrösítése céljából. URKIAGA (2002) és mtsai tíz különböző, műanyag alapú mikroszűrő membránt teszteltek a bor szűrésekor. A vizsgált membránok közül a cellulóz-acetát alapú, 0,2 vagy 0,45 μm pórusméretű membránt találták a legalkalmasabbnak a bor fizikai-kémiai tulajdonságainak megőrzése és a szűrletfluxus csökkenés szempontjából. A membránok legfőbb előnye a szűrőbetétekkel szemben nagy kapacitásuk volt. További előny, hogy a kovaföldes szűrésnél a fáradt kovaföld veszélyes hulladéknak számít, ennek a kezelése plusz költséget jelent. A membránszűrésnél nincs ilyen probléma, így ígéretesebb technológia (GERGELY et al. 2003). Kezdetben 0,2 μm vágási értékű ásványi és szerves membránok alkalmazását javasolták a bor végső szűréséhez. A membrán visszatartó képességétől függően a zavaros folyadékot tükrös tisztaságúra vagy akár sterilre lehet szűrni, hiszen még a baktériumokat is vissza lehet tartani (ARRIAGADA-CARRAZANA et al. 2005, BÉKÁSSYÉ 1999). Napjainkban a mikroszűrés a legelterjedtebb membránművelet a borászatban mustok, seprő és borok szűrésére különböző vágási értékkel (0,1 – 1,2 μm). A fordított ozmózis fejlődése lehetővé tette a borászatban való alkalmazását is. Kezdetben víz kezelésére fejlesztették ki, ám az új technikai megoldásoknak köszönhetően (dupla távtartó a spirál modulban) kiterjedt az alkalmazási területe: mustok besűrítésére, alkohol részleges eltávolítására, illóanyagok csökkentésére alkalmazzák a borászatban. A nanoszűrő membránok speciális teljesítménye és a nagy választék megkönnyíti az alkalmazási területek bővülését, és növeli a kapcsolt rendszerek alkalmazásának lehetőségét. Például rosszabb minőségű mustok feljavítására és magasabb cukor koncentráció elérésére alkalmazható az RO-NF kapcsolás (KISS et al. 2004). Továbbá UF-NF rendszerrel csökkenthető a must cukortartalma, NF-MF kapcsolással a borkő-stabilizálás megoldható, NF-adszorpció alkalmazásával csökkenthető a rossz íz, NF-NF kapcsolással pedig csökkenthető az almasav tartalom (MASSOT et al. 2008). A legújabb kutatások alkoholmentes bor előállításához alkalmaznak membránműveleteket, mint a pervaporáció (TAKÁCS et al. 2007). A bor nanoszűréssel történő besűrítését borsűrítmény előállítás céljából valószínűleg még senki nem valósította meg, ilyen közlemény az irodalomban egyáltalán nem található.

2.8. A membránszűrés modellezése

2.8.1. Ellenállásmodell

Egy adott szétválasztás során a membrán teljesítőképessége az idő előrehaladtával jelentősen változik, és általában a membrán áteresztő-képességének csökkenését lehet megfigyelni. Ez a magatartás főleg a koncentráció-polarizáció és az eltömődés következménye. A koncentráció-polarizáció azért jelentkezik, mert a hajtóerő hatására az oldatból az oldószer a membránon átjut, miközben a visszatartott komponensek a membrán felületén felszaporodnak, akumulálódnak és ott a koncentrációjuk fokozatosan megnő, beépülnek a határretegbe. Ezt nevezzük gélréteg-képződésnek. Mindkét jelenség további ellenállásokat idéz elő a szűrőoldalon, amelyek ugyanúgy felelőssé válnak a permeátum fluxusának csökkenésében és a művelet szelektivitásának változásában. A koncentráció-polarizáció reverzibilis jelenség, ezzel szemben az eltömődés irreverzibilis és több mechanizmus okozhatja, így az adszorpció és a póruseltömődés. Ezen jelenségek mértéke erősen függ a membrán típusától és az alkalmazott anyagtól. A 8. ábra illusztrálja az – elválasztó folyamat során jelentkező – ellenállások sematikus ábrázolását. Az összellenállás az egyes ellenállások összegéből adódik, ugyanakkor fontos megjegyezni, hogy azok különböző mértékben járulnak hozzá a végső értékhez (CASANI és BAGGER-JØRGENSEN 2000).



8. ábra: A membránon keresztüli anyagtranszport során fellépő ellenállások fajtái

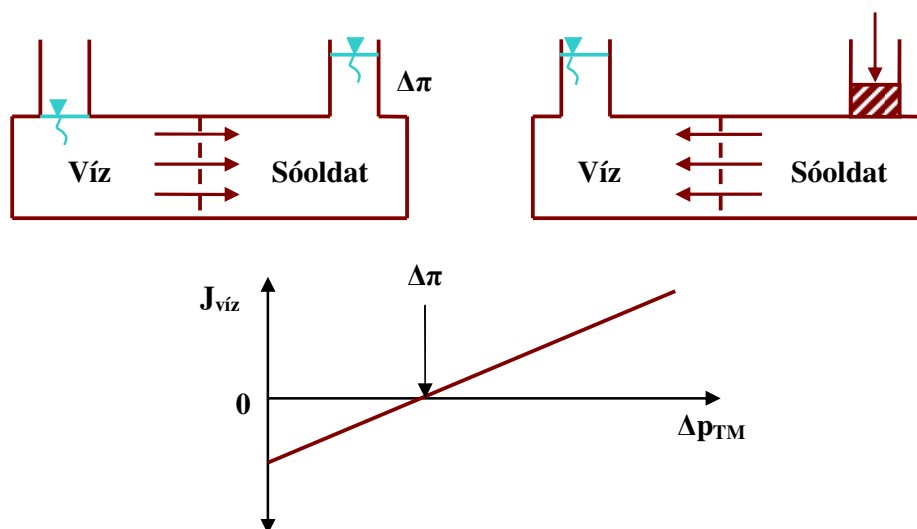
A fellépő ellenállások értékének kiszámítása az ellenállás-modell alapján történik:

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot (R_M + R_G + R_F)} \quad (8)$$

ahol Δp_{TM} a transzmembrán nyomáskülönbség [Pa], $\Delta\pi$ az ozmózis nyomáskülönbség [Pa] R_M , R_G , R_F a membrán, a gélréteg, és az eltömődés ellenállása [1/m], η pedig a dinamikai viszkozitás [Pa·s].

2.8.2. Ozmózisnyomás modell

A membránszűrési folyamatról a nanoszűrés és a fordított ozmózis esetében megbízható leíró modellt kaphatunk az ozmózisnyomás-modell alkalmazásával. Az ozmózis jelensége a természetben is sok esetben előfordul és a fizikai kémia törvényeivel magyarázható. A 9. ábra vázlatosan szemlélteti az ozmotikus szűrési modellt, amelynek lényege, hogy ha víz és sóoldat egy szemipermeábilis hártyával van elválasztva, mely csak az oldószert engedi át, akkor a koncentrációkülönbség miatt az oldószer, vagyis a víz a sóoldat felé áramlik a membránon keresztül. Ha célunk az áramlás irányának megfordítása, vagyis a sóoldatból szeretnénk átjuttatni az oldószert a féligáteresztő membránon, akkor le kell küzdeni az ozmózisnyomást és még egy pozitív nyomáskülönbséget (Δp_{TM}) is kell biztosítani hajtóerőként. Ezt a folyamatot nevezik fordított ozmózisnak.



9. ábra: Ozmotikus szűrési modell

A nem-elektrolit vizes oldatok ozmózisnyomása a van't Hoff törvény értelmében egyenesen arányos a koncentrációval:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad (9)$$

ahol π az ozmózisnyomás [bar], c az oldott komponens koncentrációja [kmol/m³], R az egyetemes gázállandó [J/(kmol·K)], T pedig az oldat abszolút hőmérséklete [K].

Ha megvalósul a $\Delta p_{TM} > \Delta \pi$ összefüggés, akkor a létrejött permeátumfluxus nagyságát a következő egyenlet írja le – feltételezve, hogy az oldott anyag nem jut át a membránon:

$$J = B \cdot (\Delta p_{TM} - \Delta \pi) \quad (10)$$

ahol J a permeátum fluxusát [$m^3/(m^2 \cdot h)$], B a permeabilitási együtthatót [$m^3/(m^2 \cdot h \cdot bar)$], Δp_{TM} a transzmembrán nyomáskülönbséget [bar], $\Delta \pi$ az ozmózisnyomás-különbséget [bar] jelenti.

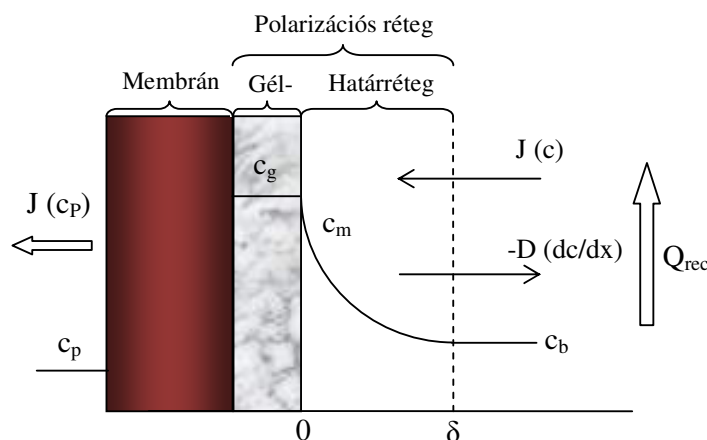
Mivel a borban és gyümölcslevekben számos komponens található a (9) egyenlet empirikus formában is felírható, ahol az ozmózisnyomás a koncentráció n -ik hatványával arányos, és n nagyobb 1-nél (RAUTENBACH, 1997):

$$\pi = a \cdot c^n \quad (11)$$

ahol ' c ' a koncentráció, ' a ' a modellben szereplő konstans, ' n ' az anyagtól függő kitevő.

2.8.3. Anyagátadási modell

A „cross-flow” (keresztáramú) szűrési folyamat során az oldószer és az oldott anyagok a membrán felületével párhuzamosan áramlanak. A nagyobb molekulák, melyeket a membrán visszatart, a felületen feldúsulnak. A membrán felületén képződött molekularétegben a koncentráció lényegesen nagyobb, mint a szűrendő folyadékkelegy főáramában, ennek következtében a koncentráció kiegyenlítődésként az oldószer konvektív áramával szemben ellentétes irányú molekuláris diffúzió indul meg. A szűrés során kialakuló gélréteg koncentrációja állandó, a határréteg c_m koncentrációja tart a gélréteg koncentrációjához (10. ábra).



10. ábra: Keresztáramú szűrés ábrázolása

Állandósult áramlási, hőmérsékleti és nyomásviszonyok esetén az anyagmérleg a belépő és a két kilépő áramra:

$$J \cdot c = J \cdot c_p - D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (12)$$

ahol D a diffúziós tényező [m^2/s], $\frac{dc}{dx}$ a koncentrációgradiens, melynek előjele negatív.

A differenciálegyenlet szétválasztható, az integrálási határokat a megtett diffúziós úthossz (x) esetén 0-tól δ -ig tartó határreteg vastagságra, míg a koncentrációt (c) a főtömeg (c_b) és a membrán felületi koncentrációjára (c_m) vonatkoztathatjuk (c_p a permeátum koncentrációja).

$$J \cdot \int_0^\delta dx = -D \cdot \int_{c_m}^{c_b} \frac{1}{c - c_p} dc \quad (13)$$

Integrálás és egyenletrendezés után a következő kifejezést kapjuk a permeátum fluxusára,

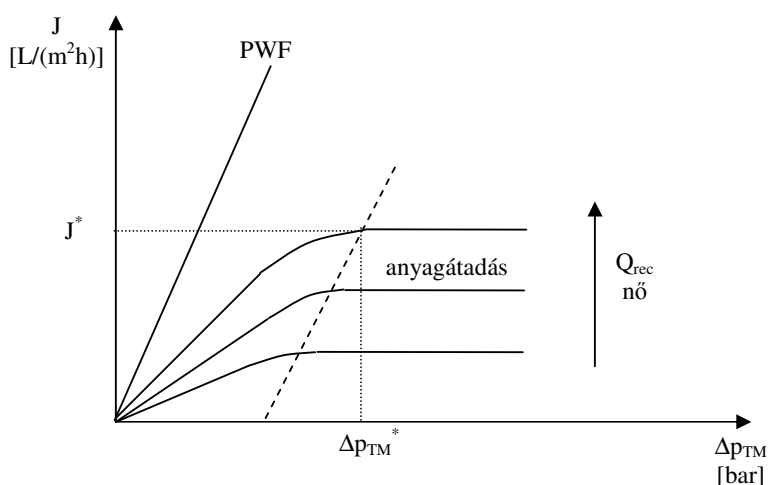
$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} = k \cdot \ln \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (14)$$

ahol δ a hidrodinamikai határreteg vastagsága [m], a $D/\delta=k$ érték pedig az anyagátadási együttható [m/s]. A (14) egyenletet rendezve kapjuk a β_{kp} mértékegység nélküli arányszámot, ami koncentráció-polarizációként definiálható:

$$\beta_{kp} = e^{\frac{J}{k}} = \frac{c_m - c_p}{c_b - c_p} \quad (15)$$

Az áramoltatás sebességét csökkentve a gélréteg ellenállása növekszik egészen addig, míg a felületi koncentráció értéke el nem éri azt a határértéket, ahol az oldott anyag a membránon kirakódik. Az ekkor kialakuló gélréteg-koncentráció (c_g) a kiüledett makromolekulákra jellemző konstans, így a hajtóerőtől függetlenné és a folyamatban állandóvá válik.

A transzmembrán-nyomás növelésével a fluxus egyenes arányban növekszik tiszta víz (PWF, pure water flux – tiszta vízfluxus) esetén. Oldatok szűrése esetén a fluxus csak egy bizonyos értékig növelhető (az ábrán szaggatott vonallal jelölt értékig), mivel a gélréteg és az oldat főtömegének koncentrációkülönbsége folytán kialakult ellenáramú diffúzió szabályozza azt. Ez a kritikus fluxus (J^*) és kritikus nyomás (Δp_{TM}^*) értéknél következik be (11. ábra).



11. ábra: Szűrletfluxusok változása a transzmembrán nyomáskülönbség hatására tiszta víz (PWF) és oldatok esetén

Erre az állandósult állapotra érvényes a következő összefüggés, feltételezve, hogy a gélréteg koncentrációja jóval magasabb a permeátuméhoz viszonyítva, azaz c_p elhanyagolható.

$$J \cdot c = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (16)$$

A differenciálegyenlet szeparálását követően – a koncentráció esetében az integrálás alsó határaként a már kialakult gélkonzentrációt választva – a következő összefüggést kapjuk a szűrletfluxusra:

$$J \cdot \int_0^{\delta} dx = -D \cdot \int_{c_g}^{c_b} \frac{1}{c} dc \quad (17)$$

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln \frac{c_g}{c_b} = k \cdot \ln \frac{c_g}{c_b} \quad (18)$$

Ha a betáplált elegy koncentrációja állandó ($c_b = \text{áll.}$), akkor az egyenletben a koncentrációhányados is állandó. Ebben az esetben a szűrletfluxust elsősorban az áramlási viszonyoktól függő anyagátadási tényező befolyásolja. Az anyagátadási tényező függ a szűrendő elegy fizikai tulajdonságaitól is, de mivel ezek az értékek állandó hőmérsékleten közel állandónak tekinthetők, így elsősorban a membránmodul geometriai jellemzői a meghatározók.

3. CÉLKITŰZÉSEK

Méréseimet két fő témakörben végeztem. Az utóbbi években az értékes összetevőkben bővelkedő bogyós gyümölcsűek kerültek a feldolgozóipar kedvelt alapanyagai közé. Mivel a feketeribiszke-lé membránokkal történő besűrítését még nem dolgozták ki, ezért egyik célom a feketeribiszke-lé komplex membrántechnológiával történő besűrítésének elméleti és kísérleti vizsgálata, mivel minden gyümölcsnél más a célszerű és gazdaságos megoldás. Az így előállított értékes anyagokban feldúsított, egészséges gyümölcslé-sűrítmény könnyen tárolható, visszahígítható, valamint többféle célra felhasználható.

Munkám másik részében a készülő fermentált termékéből egy értékes anyagokban gazdag borsűrítmény nanoszűrőssel történő előállítása a célom. A szakirodalomban nem található olyan jellegű publikáció, amely a bor ilyen kíméletes módszerrel történő besűrítésével foglalkozna. A sűrítmény gyártás a borászati ágazatban jelentkező túltermelés egyik megoldása is lehet, hiszen ezek a termékek nem jelentkeznék a borpiaci kínálatban. Munkám során vizsgáltam a membrántechnika segítségével készített sűrítmények elméleti és kísérleti megvalósíthatóságát, valamint a melléktermékként keletkező permeátum hasznosíthatóságát.

A következő részfeladatokat tűztem ki célul:

1.) A fekete ribiszke feldolgozása során

- A feketeribiszke-lé üzemi előkészítése (szüretelés, bogyózúzás, préselés) után laborkísérletek a gyümölcslé előszűrésére ultra- és mikroszűrőssel abból a célból, hogy eltávolítsam a gyümölcsléből a lebegő anyagokat (szár- és levélmaradványok, magok).
- A műveleti paraméterek (transzmembrán-nyomáskülönbség, recirkulációs térfogatáram, hőmérséklet) hatásainak vizsgálata a permeátum fluxusára az előszűrés során, hogy megállapíthassam az optimális műveleti paramétereket.
- Az előszűrt lé szárazanyag-tartalmának növelése nanoszűrő és fordított ozmózis membrán segítségével, valamint a műveletek megvalósíthatóságának és hatékonyságának (műveleti paraméterek hatása) vizsgálata a megfelelő sűrítési módszer kiválasztása végett.
- A permeabilitási együttható meghatározása matematikai modell segítségével laboratóriumi készülék esetén.
- Analitikai vizsgálatok elvégzése a megfelelő kapcsolás, és az alkalmazott membrán alkalmasságának megállapításához.
- A laboratóriumban kiválasztott membránnal félüzemi kísérletek elvégzése.

- Költségbecslés készítése a kísérletek alapján javasolt rendszerre.

2.) A borsűrítési kísérletek során

- A vörösbor besűrítése nanoszűrés segítségével, a nanoszűrő membrán alkalmasságának, hatékonyságának vizsgálata.
- A besűrítések alatt a műveleti paraméterek (transzmembrán-nyomáskülönbség és hőmérséklet) hatásainak vizsgálata a permeátum fluxusára és a bor értékes összetevőinek visszatartására regresszióanalízis segítségével az optimális működtetési paraméterek kiválasztása végett.
- A szűrési folyamatok matematikai modellezése az ellenállás- és ozmózisnyomás-modell segítségével, a permeabilitási együttható meghatározása.
- Analitikai vizsgálatok során az értékes anyagok koncentrációinak meghatározása a borsűrítményekben, amely segíti az optimális műveleti paraméterek kiválasztását.
- A borsűrítmények visszahígítása után érzékszervi vizsgálat elvégzését tűzöm ki célul, hogy összehasonlítsam a visszahígított sűrítményeket az eredeti borral. Ezáltal képet kaphatok a termék fogyasztói preferáltságáról.
- A melléktermékként keletkező permeátum hasznosítását is tervezem lepárlással, majd a kapott párlatok analitikai és érzékszervi vizsgálatainak elvégzését is szeretném megvalósítani.
- A nanoszűréssel történő borsűrítés költségbecslésének elvégzése a versenyképesség megállapítására.

4. ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

4.1. Feketeribiszke-lével végzett kísérletek

4.1.1. A feketeribiszke-lé előkészítése

Kísérleteimhez a feketeribiszke-levet a Fitomark '94 Kft. (Tolcsva) üzeme biztosította. A lé Titania és Otelo fajtákból készült, amely fajták főbb jellemzőit a 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A feldolgozott feketeribiszke-fajták fő jellemzői a frissen préselt lében

	Szárazanyag- tartalom [%]	pH	Refrakció a nyers lében [°Brix]	Savtartalom [%]
Titania	17,40	3,67	12,40	0,52
Otelo	21,71	3,57	12,20	0,96

A gyümölcs leszüretelése egy speciálisan ribiszkére kiképzett, bokorteretelő rendszerrel és rázó pálcasorral ellátott Jonas hidas traktorral történt (12. ábra). A kombájn tetején a bogyó – biztosítva a megfelelő szellőzést – perforált, jól szellőző műanyag rekeszekbe került. Az átmeneti tárolás és az üzembe való beszállítás során is gondoskodni kell a megfelelő légáramlatról, amely ugyan – a párolgási veszteség hatására – tömegcsökkenéshez vezet, de csak így előzhető meg a penészesedés. A léhozam növelése miatt lényeges, hogy a présbe már ne kerüljenek ép szemek, ezért egy bogyóroppantó zúzásra volt szükség. Ezt a műveletet egy Lugana 2 típusú bogyózó-zúzó géppel végeztük el.

Az enzimek kezelés üzemi méretű présben, vagy bioreaktorban történt. A pektinbontó enzim adagolását már a zúzás közben elkezdik, hogy egyenletes legyen az eloszlása. Pektopol PT 400 enzimekészítményt használtunk, amely javítja a gyümölcsök préselhetőségét, hatására megnő a gyümölcsléhozam préselés közben. Az enzimekészítményt *Aspergillus niger* törzsből nyerik bioszintetikus eljárás során. Az intenzív pektinbontás eléréséhez minimum 20 °C szükséges. A keverést a présben forgatással, a bioreaktorban pedig cefreszivattyú segítségével oldottuk meg.

A préselést egy pneumatikus szőlőprés (12. ábra) segítségével végeztük. Ez egy PLC vezérelt Bucher RPF 15 típusú prés, amin maximum 20 lépéses programok állíthatók be. A

nyomást, az adott nyomáson való tartás idejét, valamint a nyomás nélküli forgatás, lazítás, szikkasztás idejét és módját lehet a programokon belül beállítani. A tálcába kifolyt levet pasztöröztük, majd köpenyes hűtött tartályokba vezettük.



12. ábra: Üzemi berendezések (hidas traktor; bogyzó-zúzó; prés; tartályok)

4.1.2. Előszűrési kísérletek ultra- és mikroszűréssel

A besűrítési kísérletek előtt szükség volt a lebegő anyagok eltávolítása miatt a lé tükrösítésére, amit ultra- és mikroszűréssel végeztem el labor méretű berendezéseken. Az alkalmazott membránok adatait a 8. táblázat tartalmazza. Az ultraszűrési kísérletekhez egy $0,41 \text{ m}^2$ szűrőfelületű poliéter-szulfonból készült, míg a mikroszűréshez egy $0,125 \text{ m}^2$ szűrőfelületű kerámia membránt használtam.

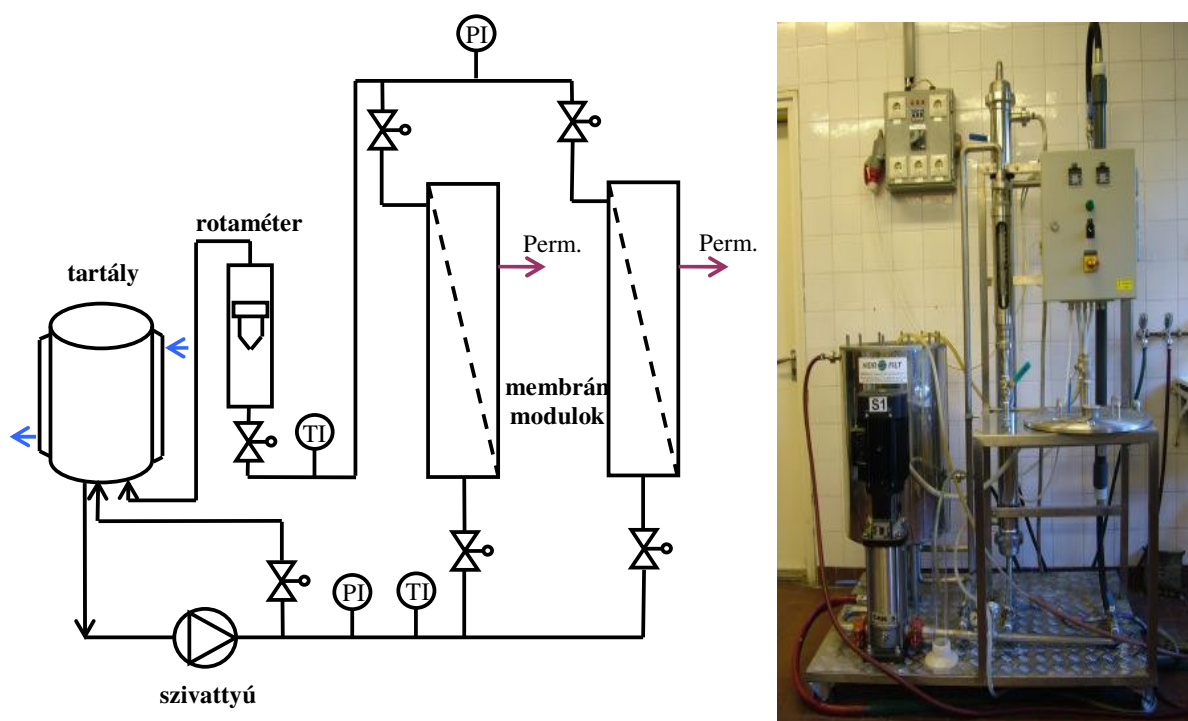
8. táblázat: Az alkalmazott mikro- és ultraszűrő membrán jellemzői

Folyamat	Típus	Gyártó	Kialakítás	Membrán anyaga	Pórusméret
MF	SCHUMASIV	PALL	Cső	kerámia	$0,45 \mu\text{m}$
UF	37.03 I8	BERGHOF	Cső	poliéter-szulfon	100 kDa

Ultraszűrés 37.03 I8 típusú csőmembránon

A méréseket a BCE-ÉTK Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék laboratóriumában lévő, Hidrofilt Kft. által épített berendezésen végeztem. Az ultraszűrési mérések kezdetekor a feketeribiszke-levet a saválló tartályba öntöttem. Innen egy szivattyú juttatta a membránra a gyümölcslevet, ahol keresztáramú (cross-flow) szűrés történt (13. ábra). A membránmodulból távozó permeátumot, mint terméket összegyűjtöttem, a tartályba visszatérő retentátum térfogatáramát a rotaméterről tudtam leolvasni. A transzmembrán nyomáskülönbséget és a recirkulációs térfogatáramot két szelep segítségével szabályoztam. A hőmérséklet konstans értéken ($26\text{ }^{\circ}\text{C}$) tartását spirálhűtő és a duplafalú tartály köpenyterében áramoltatott hűtővíz segítségével értem el. 14-16 liter kiindulási mennyiségekkel dolgoztam. Első lépésként ellenőriztem a vízfluxust desztillált víz használatával: mértem adott térfogatnyi permeátum elvételének idejét különböző transzmembrán nyomáskülönbségek mellett, és az (1) összefüggés használatával fluxust számoltam. Ugyanezt elvégeztem a feketeribiszke-lével is.

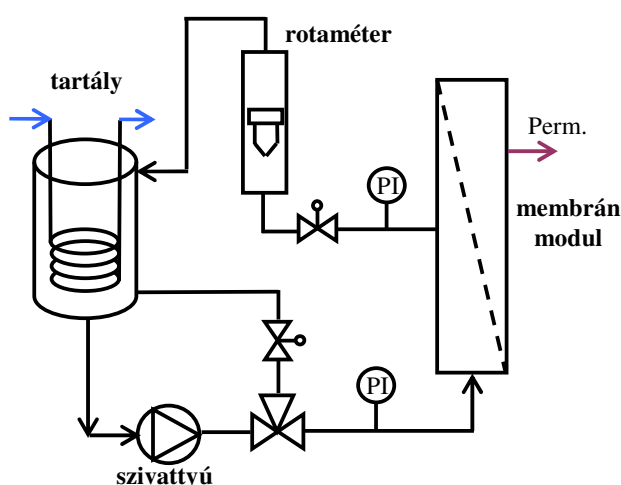
A tükrösítést $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, 4 bar transzmembrán nyomáskülönbség, és $2\text{ m}^3/\text{h}$ recirkulációs térfogatáram mellett végeztem. Az egyes előszűrések során minden fél liter permeátum elvételekor feljegyeztem az időt, valamint a permeátum és a retentátum pillanatnyi koncentrációját, amely értékeket refraktométer (Atago Pal- α) segítségével mértem.



13. ábra: Az ultraszűrő berendezés folyamatvázlata és fényképe

Mikroszűrés Schumasiv típusú csőmembránon

Keresztáramú mikroszűréssel is végeztem kísérleteket a feketeribiszke-lé tükrösítésére a tanszék által épített berendezésen (14. ábra). A mérés menete megegyezik az ultraszűrésnél ismertetettel. Az előszűrések során a következő műveleti paramétereket változtattam: hőmérséklet (24 és 30 °C), transzmembrán nyomáskülönbség (1-3,9 bar), és recirkulációs térfogatáram (100-500 L/h). Az egyes mérések során minden fél liter permeátum elvételekor feljegyeztem az időt, valamint a permeátum és a retentátum pillanatnyi koncentrációját, amely értékeket refraktométer segítségével mértem.



14. ábra: A mikroszűrő berendezés folyamatvázlata és fényképe

4.1.3. Besűrítési kísérletek az előszűrt feketeribiszke-lé elősűrítésére nanoszűréssel és fordított ozmózissal

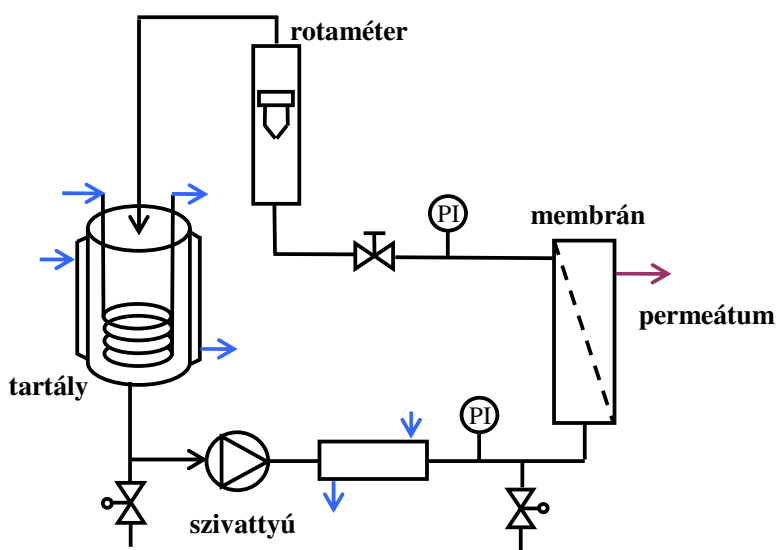
Az ultra- és mikroszűréssel tükrösített feketeribiszke-lé elősűrítésére nanoszűrő (NF) és fordított ozmózis (RO) membránokkal végeztem kísérleteket. Az alkalmazott membránok fontosabb paramétereit a 9. táblázat tartalmazza.

A 15. ábra mutatja a mérési berendezések összeállítását, amely mindkét (NF és RO) berendezésnél azonos elven alapszik, fényképük a 16. ábrán látható. A nyomást nyomásszabályozó szeleppel, míg a retentátum recirkulációs térfogatáramát a szivattyú fordulatszámának változtatásával állítottam be. A kívánt hőmérséklet állandó értéken tartását spirálhűtők, illetve egy duplafalú tartály segítségével valósítottam meg.

9. táblázat: A besűrítésnél alkalmazott szűrőmembránok jellemzői

Folyamat	Típus	Gyártó	Kialakítás	Membrán felület [m ²]	Sóviisszatartás [%]
NF	R55A	MILLIPORE	spiráltekercs	0,3	70
NF	XN45	TRISEP	lap	0,046	80
RO	ACM2	TRISEP	lap	0,18	93
RO _{félüzemi}	ACM2	TRISEP	lap	4,5	97

Mindkét membránszűrési eljárásnál az előszűrésekhez hasonlóan folytattam le a méréseket. A vízfluxus ellenőrzése után a berendezések által meghatározott nyomáshatáron belül – adott nagyságú transzmembrán nyomáskülönbségek mellett – lemértem a szűrletfluxust, majd az (1) összefüggés alkalmazásával kiszámoltam a fluxusértékeket. A nanoszűrést – az ultraszűrt lé esetében – konstans hőmérséklet (25 °C), és konstans recirkulációs térfogatáram (200 L/h) mellett két különböző transzmembrán nyomáskülönbség (25 és 30 bar) beállításával végeztem az R55A membránon. A mikroszűrt feketeribiszke-levet XN45 nanoszűrő membránon sűrítettem be 30 °C hőmérsékleten a transzmembrán-nyomáskülönbség (12 és 20 bar) és a recirkulációs térfogatáram (200 és 600 L/h) változtatásával. Minden esetben az időt, valamint a permeátum és a retentátum koncentrációját jegyeztem fel minden 200 ml permeátum elvételekor.



15. ábra: A fordított ozmózis és nanoszűrő berendezés folyamatvázlata

A nanoszűrést követően egy nagyobb sóvisszatartású fordított ozmózis membránt választottam a besűrítések elvégzéséhez. Mind az ultraszűrt-, mind a mikroszűrt levet besűrítettem ezen a membránon. Az üzemeltetési paraméterek a következők voltak az ultraszűrt lé esetében: 400 L/h recirkulációs térfogatáram, a transzmembrán-nyomáskülönbség 30 és 50 bar, a hőmérséklet pedig 20 és 30 °C. Mikroszűrt lé esetében a hőmérséklet 30 °C, a transzmembrán-nyomáskülönbség 38,5 és 50 bar volt, a térfogatáramot 300-500 L/h érték között változtattam.



16. ábra: A fordított ozmózis és nanoszűrő berendezések fényképe

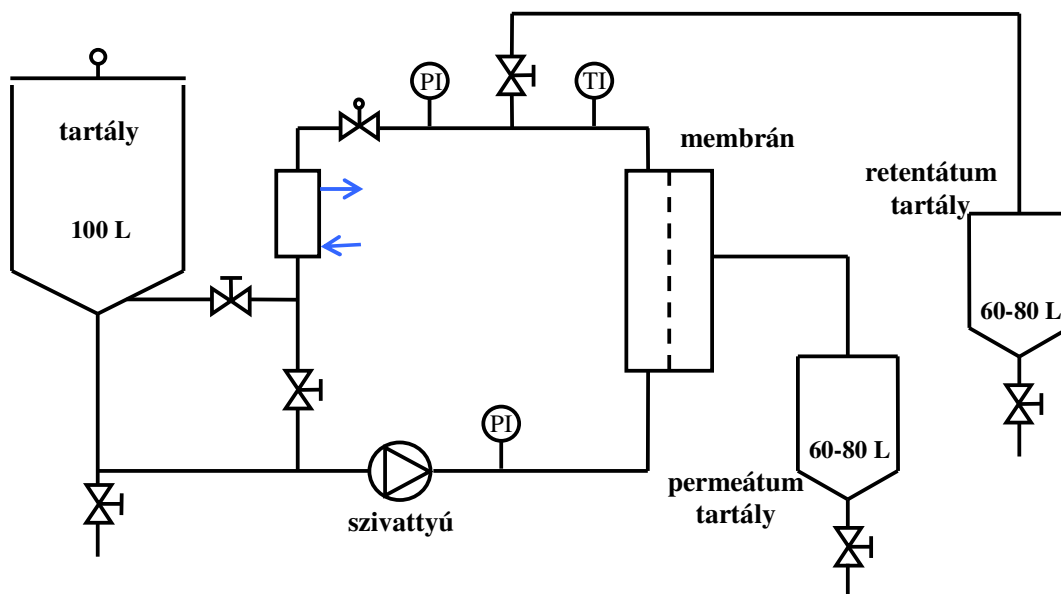
A szűrőmembránok tisztítása

A szűrések, besűrítések után szükség volt a membránok regenerálására, tisztítására, amelyet a gyártók előírásai (vegyszerek típusa, ajánlott koncentráció) szerint végeztem. A mikroszűrő membránt 1 m/m%-os NaOH és 2 m/m%-os citromsav oldattal tisztítottam vizes öblítéssel elválasztva. Az ultraszűrő membránt 0,2 m/m%-os NaOH oldat, 0,1 m/m%-os felületaktív anyag (SDS: szódium-dodecil-szulfát), valamint 1 m/m%-os citromsav – vizes öblítéssel elválasztott – ciklusaiban tisztítottam. A nanoszűrő membrán 0,2 m/m%-os NaOH és 0,2 m/m%-os HNO₃ oldatos tisztítást igényelt, szintén desztillált vizes közbülső öblítésekkel kombinálva. A fordított ozmózis membrán tisztításánál 0,2 m/m%-os NaOH, 0,2 m/m%-os HNO₃ és 0,2 m/m%-os citromsav oldatot, valamint – két vegyszeres mosás között – desztillált vizet használtam.

A tisztítási folyamat befejező lépése minden esetben egy ellenőrző vízfluxus mérés, ami – összehasonlítva a szűrés, illetve besűrítés előtt tapasztalt vízfluxussal – megszabja, hogy a tisztítás sikeres volt-e. Amennyiben az értékek között 5 %-nál nagyobb eltérés jelentkezett, úgy a regenerálási procedúrát meg kellett ismételni.

4.1.4. Félüzemi kísérletek

A félüzemi kísérleteket a Fitomark Kft.-nél (Tolcsva) elhelyezett, gyümölcsle besűrítésre tervezett félüzemi fordított ozmózis berendezésen végeztem (ACM2 membrán, 4,5 m² szűrőfelület). Az üzemben előkészített feketeribiszke-léből egy X100-as polipropilén zsákszűrő segítségével távolítottam el a magokat, szárdarabokat. Az így kapott gyümölcslevet szakaszos üzemmódban sűrítettem be fordított ozmózis membrán segítségével 20 °C-on, 50 bar transzmembrán nyomáskülönbség mellett. A 17. ábrán látható a berendezés vázlata. A membrán tisztítása 0,2 m/m%-os HC-L 500-as lúggal (>30% NaOH) és 0,2 m/m%-os HC-DPE perecetsav alapú fertőtlenítő szerrel történt 40 °C-on, a mosási idő 2 óra volt. A vegyszerek előtt és után vizes öblítést alkalmaztam.



17. ábra: A félüzemi fordított ozmózis berendezés folyamatvázlata

4.1.5. A feketeribiszke-lé analitikai vizsgálatai

Vízben oldható szárazanyag-tartalom meghatározása

A vízdoldható szárazanyag-tartalom a gyümölcsle egyik fontos értékmérő tulajdonsága, benne találhatóak azok az anyagok, melyek a lé ízét, színét és jellegét kialakítják. A frissen préselt gyümölcsle °Brix értéke 12 körüli. Méréseim során a besűrítés követésére kézi refraktométert (Atago Pal-α) alkalmaztam.

Összes savtartalom meghatározása

A savtartalom az MSZ 3619-1983 szabványnak megfelelően, 0,1 N NaOH mérőoldattal történő titrálással, brómtimolkék indikátor segítségével került meghatározásra. A fekete ribiszke sötétvörös színe miatt a szabvány által előírt fenolftalein indikátor színátcsapását (színtelenből rózsaszín) nem vettem volna észre, ezért alkalmaztam brómtimolkék indikátort (színátcsapás: sárgából kék). Az összes savtartalmat (m/m%) citromsavban adtam meg.

Monomer antocianin-tartalom meghatározása

Az antocianin-tartalom meghatározását spektrofotométer (Spectronic Genesys 5, Milton Roy) segítségével végeztem. A méréshez kétféle puffer oldatot készítettem: az egyik pH=1-es kálium-klorid puffer (1,86 g KCl 1 liter oldathoz), a másik pedig pH=4,5-es nátrium-acetát puffer (54,4 g CH₃COONa·3 H₂O 1 liter oldathoz). A pufferoldatok pH-beállítása koncentrált sósav segítségével történt.

A megfelelő hígítási faktor (DF = végső mennyiség / a minta kezdeti mennyisége) szerint mintánként két törzsoldatot készítettem úgy, hogy – töménységtől függően – adott mennyiségű mintát 50 ml-es mérőlombikban jelig töltöttem a puffer oldatokkal. A törzsoldatok 15 percet igényeltek az egyensúlyba kerüléshez. Minden egyes minta abszorbanciáját 517 és 700 nm-en mértem meg. Vakmintaként desztillált vizet alkalmaztam. Az antocianin-tartalom számítása cianidin-3-rutinozidra (MW=595,1 Da és ε=28800) történt és az eredményt mg / liter dimenzióban kaptam meg (GIUSTI és WROLSTAD 2000, CEVALLOS-CASALS és CISNEROS-ZEVALLOS 2003).

A számítás a következő:

A hígított minta abszorbanciája (A):

$$A = (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}1,0} - (A_{520} - A_{700})_{\text{pH}4,5} \quad (19)$$

Az összes antocianin-tartalom az eredeti mintában (TA):

$$\text{TA (mg/liter)} = \frac{A \cdot \text{MW} \cdot \text{DF} \cdot 1000}{\epsilon \cdot \ell} \quad (20)$$

ahol MW a molekulatömeg, DF a hígítási faktor, ℓ a kuvetta szélessége (általában 1 cm), ϵ pedig a moláris abszorpció.

Összes antioxidáns-kapacitás meghatározása

A vizsgált minták összes antioxidáns-kapacitásának meghatározása BENZIE és STRAIN (1966) módosított módszerével történt, amely módszert eredetileg a vérplazma antioxidáns kapacitásának meghatározására dolgoztak ki (FRAP= Ferric Reducing Ability of Plasma). A FRAP lényege, hogy a ferri-(Fe^{3+})-ionok az antioxidáns aktivitású vegyületek hatására ferro-(Fe^{2+})-ionokká redukálódnak, amelyek alacsony pH-n a tripiridil-triazinnal (TPTZ= 2,4,6 tripiridil-S-triazin) komplexet képezve színes terméket adnak (ferro-tripiridil-triazin). Ennek a terméknek a spektrofotometriásan, 593 nanométeren mért abszorbanciájából, aszkorbinsavval készített kalibrációs görbe segítségével, mmol aszkorbinsav/liter (mmol AS/l) dimenzióban meghatározható a minta összes antioxidáns-kapacitása.

Fenol tartalom meghatározása

Az összes fenol-tartalmat galluszsavra vonatkoztatva határoztam meg SINGLETON és ROSSI (1965) spektrofotometriás módszerével. A szükséges reagensek: metil-alkohol és desztillált víz (Me-OH:DV) 4:1 arányú keveréke; Folin-Ciocalteu fenol reagens 1:10 arányú hígítása; 0,7 M-os nátrium-karbonát (Na_2CO_3) oldat; 0,3 M-os galluszsav oldat (metil-alkohol és desztillált víz elegyével hígítva). A mérés előtt galluszsavval kalibrációs görbét készítettem.

A minta össztérfogata 2500 μl , amely 1250 μl Folin-Ciocalteu reagensből, 240 μl Me-OH:DV elegyből, 10 μl mintából állt, amelyhez 1 perc után 1000 μl Na_2CO_3 oldatot adtam. A kémcsöveket ezután 5 percre 50 °C-os vízfürdőbe helyeztem, majd $\lambda=760$ nm-en mértem az abszorbanciát. Mintánként három párhuzamos mérést végeztem. A mért abszorbanciából a kalibrációs görbe segítségével határoztam meg az összes fenol tartalmat mg/ml dimenzióban.

4.2. Vörösborral végzett kísérletek

Munkám célja egy egészségre pozitív hatással bíró borsűrítmény előállítása, amelyben feldúsulnak az értékes komponensek, és emellett az egészségre káros anyagként számon tartott alkohol tartalom lecsökken.

4.2.1. Besűrítési kísérletek

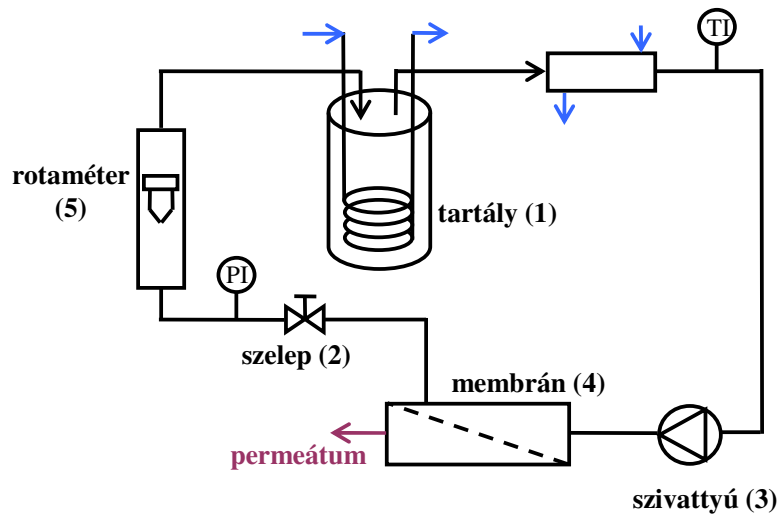
A mérésekhez kétfajta évjáratú Egri Cuvée-t használtam, mely az Egri borvidékről származik. A bor kékfrankost, kékoportót és Cabernet Sauvignon-t tartalmazott. A 10. táblázatban foglaltam össze a vörösborok tulajdonságait. A kénessav tartalomnál a zárójelben feltüntetett érték a megengedett mennyiséget mutatja mg/L egységben. Az előkísérleteket a 2000-es évjáratú borral végeztem, a kísérlettervhez már a 2005-ös évjáratú vörösbort használtam.

10. táblázat: A borsűrítéshez alkalmazott vörösborok jellemzői

Évjárat		2000	2005
Etil-alkohol	v/v%	12,81	12,0
Cukor	g/L	2,8	3,5
Sav	g/L	4,0	5,35
Szabad kénessav	mg/L	6 (60)	4,0
Összes kénessav	mg/L	52 (200)	47,0
Összes extrakt	g/L	25,29	28,58
Cukormentes extrakt (cme)	g/L	23,49	26,08
Illósav	g/L	0,58	0,63

A membránszeparációs eljárások közül a nanoszűrést választottam a vörösbor besűrítéséhez, mert a nanoszűrő membrán a víz mellett átengedi az etil-alkohol nagy részét is. A mikro- és ultraszűréssel szembeni előnye, hogy az értékes nagyobb molekulákat is visszatartja. A fordított ozmózis szintén alkalmas lenne a kísérlethez, de jóval drágább és az alkohol egy részét is visszatartja. A nanoszűrés gazdaságosabb a fordított ozmózisnál, mert kisebb transzmembrán nyomáskülönbséget alkalmaznak és nagyobb szűrletfluxus érhető el (KISS, 2006). Az eljárás további előnye, hogy akár szobahőmérsékleten is elvégezhető. Ezáltal megakadályozható, hogy a hőre érzékeny anyagok és a könnyen illó komponensek károsodjanak, amellyel a bor elveszítené jellegzetes karakterét.

A méréseket a BCE-ÉTK Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék laboratóriumában lévő Hidrofilt Kft. által épített nanoszűrő berendezésen végeztem. A modulban egy XN45 típusú (TRISEP) 80 % sóvisszatartású, $0,046 \text{ m}^2$ szűrőfelületű lapmembránt helyeztem el. A membránegység áramlási csatornájának szélessége 32 mm, magassága 2 mm, hossza 143,75 cm.



18. ábra: Nanoszűrő berendezés folyamatvázlata

A berendezés működési vázlatát a 18. ábrán látható. A kísérlethez használt vörösbort egy saválló acéltartályba (1) öntöttem. A megfelelő transzmembrán nyomáskülönbséget egy nyomásszabályozó szelep (2) segítségével állítottam be. A vörösbort szivattyú (3) juttatta a membránmodulra (4), ahol szakaszos üzemi, keresztáramú szűrés történt. A szivattyú fordulatszámának változtatásával lehetett a retentátum recirkulációs térfogatáramát beállítani, amelyet rotaméterről (5) olvastam le.

Minden mérést a tiszta vízfluxus ellenőrzésével kezdtem, amihez desztillált vizet alkalmaztam. Majd a tartály kiürítése és a rendszer összeállítása után lemértem a vörösbort szűrletfluxusát állandó térfogatáramon, állandó hőmérsékleten és különböző nyomásokon. A besűrítéseket is állandó nyomáson, állandó hőmérsékleten, állandó térfogatáramon végeztem. A képződött permeátum 200 ml-kénti részleteinél meghatároztam a permeátum fluxusát, illetve a sűrítmény és permeátum szárazanyag tartalmát kézi refraktométerrel. A besűrítés végén desztillált vízzel lemértem a használt membrán vízfluxusát, amiből az eltömődés ellenállása meghatározható. Mérési hibaként jelentkezett a párolgási veszteség, a leolvasás pontatlansága, valamint a berendezés csöveiben, holttereiben maradó anyag, melyek csökkenthetők a tartály lefedésével, a csövezés átépítésével, valamint a rendszer automatizálásával.

A besűrítés során egyre csökken a fluxus, ami részben a membrán fokozatos eltömődéséből adódik. Ez nagymértékben lassítja a mérést. Ezért fontos a membrán visszamosása, regenerálása. A következő tisztítási, regenerálási folyamatot alkalmaztam: desztillált vízzel kiöblítettem a berendezést. Ezután 40 °C-on, 600 L/h térfogatáram mellett 0,2 m/m%-os NaOH oldattal mostam 2×2 óra hosszat. A két mosás között fél órás desztillált vízzel történő öblítést alkalmaztam (25 °C, 600 L/h). A regenerálási folyamat végén leellenőriztem a membrán tiszta vízfluxusát. Ezt összehasonlítottam a kiindulási értékekkel. Ha az eltérés nagyobb volt, mint 5 %, a tisztítást újra el kellett végezni rövidebb időtartamokkal.

4.2.2. Analitikai vizsgálatok

Az alkohol, cukor, sav, szabad kénessav, összes kénessav, összes extrakt, cukormentes extrakt és illósav tartalom meghatározását a sárospataki HERTA Laborban végezték a borászati technológiában gyakorlati szinten is alkalmazott módszerekkel.

Alkoholtartalom meghatározása

Az alkoholtartalom mérése a Rebelein módszerrel történt, melynek alapja, hogy a borhoz ismert mennyiségű oxidálószer adagolnak, mely a bor alkoholtartalmát ecetsavvá oxidálja. Az oxidálószer fölöslegben maradt mennyiségét meghatározva megállapítható a bor alkoholtartalma. A vörösbort ledesztilláljuk, majd kálium-jodid oldatot adunk hozzá. Nátrium-tioszulfáttal sárgászöldre titráljuk. Keményítőoldat hozzáadása után a nátrium-tioszulfát oldattal világoskék színig folytatjuk a titrálást. Az alkoholtartalmat a nátrium-tioszulfát oldat fogyásából számíthatjuk:

$$\text{alkoholtartalom (v/v\%)} = \frac{4 \cdot V_n}{7,9} \quad \text{ahol } V_n \text{ a nátrium-tioszulfát fogyása cm}^3\text{-ben.}$$

Cukortartalom meghatározás

Leggyakrabban a szénhidrátok képezik az élelmiszerekben a szárazanyag-tartalom jelentős hányadát. Kis cukormennyiség meghatározásához (28 g/L-ig) kémiai módszert alkalmaznak. Ezekkel a módszerekkel elsősorban redukáló cukortartalmat mérnek. A meghatározáshoz csak tiszta, zavarosságtól mentes oldatok alkalmasak. Így a vörösbőr esetén is derítésre van szükség.

A Schoorl-Regenbogen módszer a Cu^{2+} -fölség meghatározásán alapul. Savas közegben a Cu^{2+} ionok KI-ből jódot tesznek szabaddá, ami tioszulfáttal titrálható. A cukrot nem tartalmazó

„vak” oldat tioszulfát fogyásától levonva a minták tioszulfát fogyasztását, megkapjuk a cukrok által redukált réz mennyiségét. Ebből táblázat segítségével meghatározható a redukáló szénhidrát mennyisége.

Összes savtartalom meghatározása

Összes savtartalom alatt a vizsgált minta 100 cm^3 -ének vagy 100 g -jának közömbösítéséhez fogyott $0,1\text{ mol/dm}^3$ NaOH oldatnak megfelelő savmennyiséget értik.

A bort forrásig melegítik, hogy az oldott szénsavat elűzzék, majd visszahűtik szobahőmérsékletre. A titrálást brómtimolkék indikátor jelenlétében végzik, mely savanyú közegben sárga, lúgos közegben kék. $0,1\text{ mol/dm}^3$ töménységű NaOH mérőoldattal színátcsapásig titrálunk. Az összes savtartalmat borkósavban fejezzük ki g/L egységben.

Kénessavtartalom meghatározás

A kénessav a jódot jodiddá redukálja. A kénessav oxidálásához szükséges jódmennyiség pontosan mérhető, mert a fölöslegben adott jód keményítővel kék színt ad. A meghatározási módszer a bor egyéb, jódot redukáló anyagait is méri, amelynek mennyiségét nagy pontosságú kénessav mérések esetén figyelembe kell venni. A kénessav részben szabad, részben kötött állapotban van a borban. Csak a szabad kénessav redukálja a jódot, ezért az összes kénessavtartalom meghatározása előtt a kötött kénessavat lúggal felszabadítjuk. A kénessavtartalmat mg/L kén-dioxidban fejezzük ki.

Extrakt-tartalom meghatározása

Összes extraktnak nevezzük azokat az anyagokat, amelyek a bornak forrásban lévő vízfürdőn való elpárologtatása után visszamaradnak. A cukormentes extraktot úgy kapjuk meg, hogy a bor összes extrakt-tartalmából levonjuk az 1 g -on felüli cukormennyiséget. A cukormentes extrakt a következő komponensekből tevődik össze: szerves savak, ásványi alkotórészek, nitrogéntartalmú anyagok, polifenolok, koloidanyagok. Vörösborok esetén ezek értéke $20\text{--}35\text{ g/L}$ között van. A közvetlen meghatározási módszer menete: Szárított és lemért borcsészébe 50 cm^3 bort pipettáznak, és azt forrásban lévő vízfürdőn szirup sűrűségűre bepárolják. A maradékot $2,5$ órán át szárítószekrényben $105\text{ }^\circ\text{C}$ -on tömegállandóságig szárítják, majd exsikkátorban hűtik és mérik.

Illósavtartalom meghatározás

Illósavakon azokat a szerves savakat értjük, melyek vízgőzzel bomlás nélkül, könnyen kiűzhetőek a vizsgálati anyagból. A borban lévő illósavak közül az ecetsav a legfontosabb. Kisebb mennyiségben a következő illósavak is jelen lehetnek a borban: hangyasav, propionsav, vajsav.

A vizsgálandó bormintába vízgőzt vezetünk, majd a mintából távozó gőzök kondenzátumában levő illósavak mennyiségét ismert koncentrációjú NaOH-dal való titrálás révén állapítjuk meg. Az illósav mennyiségét korrigálni kell a kénessav-tartalommal, mivel nagyrészt ez is átmegy a párlatba.

(FARKAS et al. 1998)

Az antocianin-tartalom, rezveratroltartalom meghatározását az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék laboratóriumában végeztem.

Monomer antocianin-tartalom meghatározása

Az antocianin-tartalmat a 4.2.6. fejezetben a fekete ribiszkénél ismertetett spektrofotometriás módszerrel határoztam meg. Az antocianin-tartalom számítása a vörösbokban legnagyobb mennyiségben jelenlevő antocianinra, a malvidin-3-glükózidra ($MW=493,3$ Da és $\epsilon=28100$) történt, és az eredményt mg/L dimenzióban adtam meg.

Rezveratrol analízis

A HPLC-analíziseket az Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék laboratóriumában a következő felépítésű készüléken végeztük: Waters 510 pumpa, Waters gradiensképző, Liquochrom 308 UV-VIS detektor, Waters 740 integrátor.

A Merck-gyártmányú fordított fázisú kolonna LiChroCART 250-4 Purospher STAR RP-18E jelű oszlop volt (250*4 mm, 5 μ m szemcseátmérő). Ugyanilyen töltetű 4 mm-es előtétkolonnát használtunk. A kromatogramot 306 nm-en (a transz-rezveratrol elnyelési maximumánál) vettük fel. A kétkomponensű eluens alkotói a következők voltak: A acetonitril, B 0,12 tf%-os vizes foszforsav. A vizsgálandó bormintákat bemérés előtt 0,2 μ m-es Whatman Anotop 25 LC szervesetlen membránszűrővel szűrtük, az első 0,5-1 ml-t elöntve. A mintabemérés 100 μ l volt.

A mérési hibák minimalizálása érdekében a kromatogram számunkra fontos részét izokratikus elúcióval vettük fel, majd erősebb eluenssel leszorítottuk a kolonnáról a még szorbeálódó komponenseket. Így egy elemzési ciklus 0,9 ml/perc eluensárammal a következőképpen

alakult: *analízis* (eluens 21% A – 79% B, 70 percig), *leszorítás* (a nagyobb retenciójú transz-rezveratrol elúciója után 5-10 perccel indítva, eluens 80% A – 20% B, amíg stabil alapvonalat nem kapunk), *visszaállítás* (eluens 21% A – 79% B, egyensúlybeállítás 10 perc).

Ezt az analitikai eljárásmodot a LAMUELA-RAVENTÓS et al. (1995) közleménye alapgondolatainak felhasználásával alakítottuk ki.

4.2.3. A permeátum hasznosítása lepárlással

Mivel a nanoszűrő membránon a víz mellett az alkohol is átjut, a besűrítés során keletkező melléktermék, a permeátum víz mellett alkoholt is tartalmaz. Az aromaanyagok is kis mennyiségben átkerülnek a permeátumba, ezért lepárlással borpárlat készíthető belőle. A lepárlást a 19. ábrán látható Sör és Szeszipari Tanszék kisüsti lepárló berendezésén végeztem el. A permeátum mellett az eredeti borból is készítettem desztillátumokat. A 10 liter térfogatú üstöt 80 %-ban töltöttem meg a lepárolandó borral vagy permeátummal, majd a lepárlást 2-3 bar nyomású direkt gőzzel végeztem. A szeszipari gyakorlatnak megfelelően érzékszervi vizsgálat: szaglás és ízlelés útján különítettük el az elő-, közép- és utópárlatokat. Az előpárlatra jellemző, hogy szúrós szagú az acetaldehid, etil-acetát, ecetsav tartalma miatt. Mihelyt megszűnt a kellemetlen szag, átváltottunk a középpárlat gyűjtésére, melynek illata és íze kiváló. A savanyú szagú utópárlat gyűjtésének kezdetét a főtt-, fazék-, üstíz megjelenése jelentette. A kapott párlatokra analitikai és érzékszervi vizsgálatokat végeztem.



19. ábra: Lepárló berendezés

4.3. Érzékszervi bírálat

A termékek piaci sorsa szempontjából az ár, a csomagolás, a marketingtényezők mellett nagyon fontos szerepe van a termék érzékszervi minőségének is. Hiába fordítanak eszközöket a piacra jutásra és a piac megtartására, ha az érzékszervi minőség nem a piaci célcsoport kívánalmainak felel meg. A humán érzékszervi bírálatához a leíró módszerek közé tartozó profilanalízist (MSZ ISO 11035:2001) választottam, mely által átfogó leírást kaphatunk a termékről. A bírálatokat a Budapesti Corvinus Egyetem Érzékszervi Laboratóriumában végeztük el. Mivel a mintákból nem állt rendelkezésre nagyobb mennyiség, ezért egy lépcsős bírálatot végeztem adott tulajdonságlista alapján. A bírálat során egyénileg kódolt mintasorral dolgoztak a bírálók, egymástól szeparáltan, bírálófülkékben. Az egyes tulajdonságok intenzitását skálán értékelték, az eredmények összesítése után készült el a bor és a különböző módon visszahígított sűrítmények, valamint a párlatok jellemző érzékszervi profilja (KÓKAI 2003). A profilanalízissel vizsgált minták a következők voltak: a kísérlethez használt vörösbor (Egri Cuveé), a borból előállított sűrítmények visszahígított formában, a vörösborból készült középpárlat, illetve a sűrítés melléktermékeként keletkezett permeátum középpárlata.

A sűrítmények visszahígítása a következőképpen történt:

- a) 1:1 arányban sűrítmény és víz
- b) 1:1,9:0,1 arányban sűrítmény, víz és mustsűrítmény (61 °Brix)
- c) 1:1,85:0,15 arányban sűrítmény, víz és mustsűrítmény (61 °Brix)

Mivel a csak vízzel hígított mintának az íze savanyú volt a boréhoz képest, ezért mustsűrítménnyel próbáltam javítani az ízén. A hígításokhoz alkalmazott 61 °Brix szárazanyag tartalmú mustsűrítmény Tolcsván készült fehér szamorodni mustból. Az érzékszervi bírálat előtt előkóstolást végeztem különböző hígítású mintákkal. Végül az eredeti vörösborhoz legjobban hasonlító mintákkal végeztem el a profilanalízist.

4.4. Ellenállások meghatározása

Az előszűrési és elősűrítési kísérletek során fellépő ellenállásokat a (8) egyenletből határoztam meg az ellenállás modell alapján:

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot (R_M + R_G + R_F)} \quad (8)$$

A membrán ellenállását a tiszta vízfluxusból számoltam. Desztillált vízzel végezve a mérést nem alakul ki gélréteg a membrán felületén, hiszen a desztillált víz nem tartalmaz oldott anyagot, ezért a gélréteg ellenállása nulla ($R_G=0$). Ebben az esetben a membrán pórusai sem tömődnek el, ezért a pórus-eltömődés ellenállása is nulla ($R_F=0$). Ezeket a feltételeket figyelembe véve a (8) egyenlet átalakításával kifejezhető a membrán ellenállása:

$$R_M = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot J_{v\acute{z}}} \quad (21)$$

Az eltömődés okozta ellenállást a szűrések után, az eltömődött membránon mért tiszta vízfluxusból ($J_{v\acute{z}}^F$) számoltam ki R_M ismeretében. A gélréteg és a póruseltömődés ellenállása ebben az esetben is nulla, hisz a desztillált víz nem tartalmaz oldott anyagot, ami felhalmozódna a membrán felületén, illetve eltömítené a membrán pórusait. Ebben az esetben a (8) egyenlet alapján az eltömődés ellenállása a következőképpen írható fel:

$$R_F = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot J_{v\acute{z}}^F} - R_M \quad (22)$$

A membránellenállás és az eltömődés ellenállásának ismeretében a szűrés során mért fluxus értékek segítségével számítható egy átlagos gélréteg ellenállás a (8) egyenletből.

4.5. 2^P típusú teljes faktoros kísérleti terv

Az optimalizáló kísérlettervezés olyan speciális optimalizálási feladatnak tekinthető, amelyben az optimalizálandó függvény nem ismert. Helyette egyszerű (lineáris és másodfokú) függvények alkalmazásával a független változóknak (faktoroknak) az optimális működés tartományát jellemző értékeit keressük. Feltétele, hogy a szinteket (a faktorok beállított értékeit) pontosan be tudjuk állítani, vagyis beállításuk bizonytalansága elhanyagolható az intervallum szélességéhez képest, amelyben értéküket változtatjuk.

A 2^P típusú tervek p faktort tartalmaznak, mindegyiket két szinten vizsgálják. Minden beállításnál egyetlen kísérletet végezve a kísérleti terv $N=2^p$ pontot tartalmaz.

Jelölje f_j a j -edik faktort, f_j^0 a faktor alapszintjét:

$$f_j^0 = \frac{f_j^{\max} + f_j^{\min}}{2} \quad (23)$$

Az f_j^0 ($j=1, \dots, p$) értékekkel jellemzett pont a terv centruma. A Δf_j ún. variációs intervallum definíciója:

$$\Delta f_j = \frac{f_j^{\max} - f_j^{\min}}{2} \quad (24)$$

A faktorokat célszerű transzformálni:

$$x_j = \frac{f_j - f_j^0}{\Delta f_j} \text{ ahol } j = 1, \dots, p \quad (25)$$

Az így kapott x_j faktor értéke +1 a magasabbik szinten ($f_j = f_j^{\max}$), és -1 az alacsonyabbik szinten ($f_j = f_j^{\min}$).

A feltételezett modell egyenlete:

$$Z = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \dots + \beta_p \cdot x_p \quad (26)$$

Célszerű bevezetni egy szimbolikus x_0 változót, amelynek értéke mindig +1, így a β_0 paraméter a többivel azonosan kezelhető, helyette $\beta_0 \cdot x_0$ írható.

Az újonnan bevezetett x_0 faktorról is teljesül az ortogonalitás feltétele, vagyis a hatásuk egymástól független. A paraméterek becslése a következő egyenlettel történik:

$$b_j = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{\sum_i y_i x_{ji}}{N} \quad (27)$$

ahol N a kísérleti terv pontjainak száma.

11. táblázat: A borsűrítések műveleti paraméterei

Mérés száma	f_1	f_2
	Δp_{TM} [bar] Transzmembrán nyomáskülönbség	T [°C] Hőmérséklet
1.	10	20
2.	10	40
3.	20	20
4.	20	40
5.	15	30
6.	15	30
7.	15	30

A 2^p típusú teljes faktoros kísérlettervnek megfelelően a 11. táblázat mutatja a besűrítés paramétereit. A határértékeket a berendezés korlátai és a hőmérsékleti maximum alapján választottam. Két faktor hatását vizsgáltam: transzmembrán-nyomáskülönbség és hőmérséklet. A térfogatáramot nem változtattam, minden esetben 600 L/h értéken mértem, mivel KISS István (2006) a dolgozatában megállapítja, hogy a recirkulációs térfogatáram a vizsgált tartományban nem befolyásolja a végeredményt. A méréseket véletlenszerű sorrendben végeztem, kerülve az egymás melletti pontok egymás utáni mérését.

A terv centrumában is érdemes méréseket végezni, melyek két szempontból is előnyösek. Egyrészt lehetőséget adnak annak vizsgálatára, hogy a becsült paraméterek szignifikánsan különböznek a zérustól (1.), másrészt ellenőrizhető velük a modell megfelelősége (adekvát-e a modell) (2.).

1. Annak vizsgálata, hogy a becsült paraméterek szignifikánsan különböznek-e a zérustól, a következőképpen történik:

$$t_p = \frac{b_j - \beta_j}{s_{b_j}}, \text{ ahol } s_{b_j}^2 = \frac{s_y^2}{\sum_i x_{ji}^2} = \frac{s_y^2}{N} \quad (28)$$

Most már elvégezhetjük a próbát, amelynek nullhipotézise: $H_0 : \beta_j = 0$.

Ha a nullhipotézis helytálló, a hányados t-eloszlású, vagyis

$$P_v \left(-t_{p_{\alpha/2}} < \frac{b_j}{s_{b_j}} < t_{p_{\alpha/2}} \right) = 1 - \alpha \quad (29)$$

Ebből látszik, hogy a nullhipotézist akkor utasíthatjuk el, ha

$$|b_j| > s_{b_j} t_{p_{\alpha/2}} \quad (30)$$

2. A centrumban végzett mérések eredményei az Y_1 felületen lévő valódi függvényérték (Y_1^0) körül ingadoznak, a számtani közép várható értéke:

$$E(\bar{y}_1^0) = Y_1^0 \quad (31)$$

A becsült tengelymetszet (b_0) várható értéke csak akkor egyezik meg a centrumbeli y_1 mérések várható értékével, ha az Y_1 felület lineáris. Így a nullhipotézis:

$$H_0 : E(b_0) = E(\bar{y}_1^0) = Y_1^0 \quad (32)$$

A próbastatisztika:

$$t_{p_0} = \frac{d}{s_d} \text{ ahol } d = \bar{y}^0 - b_0 \text{ és } s_d^2 = s_y^2 \left(\frac{l_m}{k_c} + \frac{l_m}{N} \right), \text{ mivel}$$

$$\text{Var}(\bar{y}^0 - b_0) = \text{Var}(\bar{y}^0) + \text{Var}(b_0) = \frac{\sigma_y^2}{k_c} + \frac{\sigma_y^2}{N} \quad (33)$$

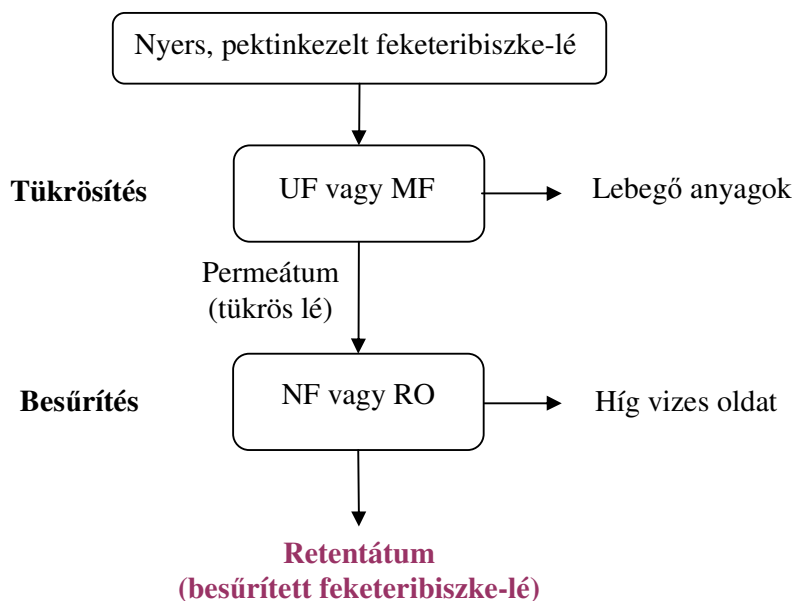
k_c a centrumban végzett ismétlések száma, l_m az illesztett modell paramétereinek száma. A t próbastatisztika szabadsági foka $N-l+k_c-l$, vagyis s_r^2 és s_{y0}^2 szabadsági fokainak összege.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉS

Az Anyagok és módszerek fejezethez hasonlóan az eredményeimet is két fő részben ismertetem. Az első részben a feketeribiszke-lével végzett szűrési kísérletek eredményeit mutatom be, a második rész a vörösborral végzett kísérleteket tartalmazza.

5.1. Feketeribiszke-lével végzett szűrési kísérletek eredményei

A feketeribiszke-lé besűrítését kétlépcsős membránművelet segítségével végeztem. Az első lépcsőben a lebegő anyagok eltávolítása céljából ultra- és mikroszűrést alkalmaztam, míg a besűrítést nanoszűrés és fordított ozmózis segítségével végeztem. Az alkalmazott lépéseket mutatom be a 20. ábrán:



20. ábra: Feketeribiszke-lé feldolgozása membránszűréssel

5.1.1. Tükrösítés: Eredmények ultra- és mikroszűréssel történő előszűrés folyamán

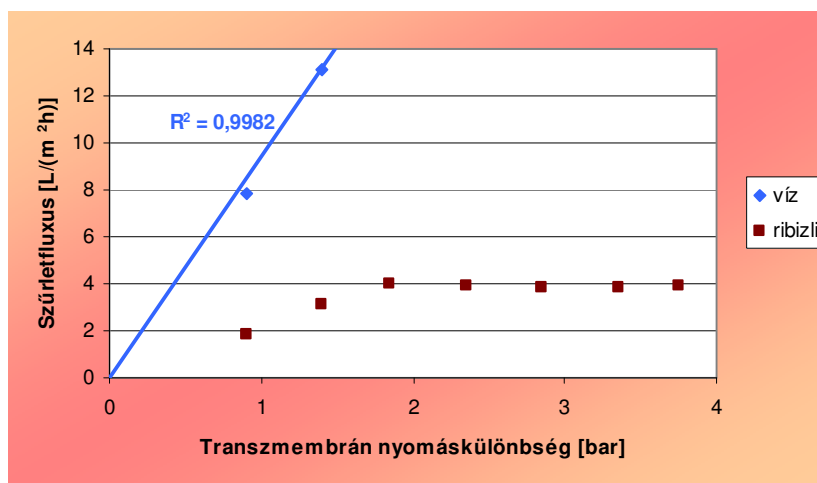
A tükrösítéshez kétféle módszert alkalmaztam. A méréseimet az iparban is széleskörben alkalmazott ultraszűréssel kezdtem, melyhez egy 100 kDa-os, poliészterszulfon anyagú csőmembránt alkalmaztam. Ezután egy 0,45 µm pórusméretű, mikroszűrő, kerámia csőmembránnal tükrösítettem a feketeribiszke-levet. Eredményeimet is ebben a sorrendben mutatom be.

Ultraszűrés 37.03 I8 típusú csőmembránon

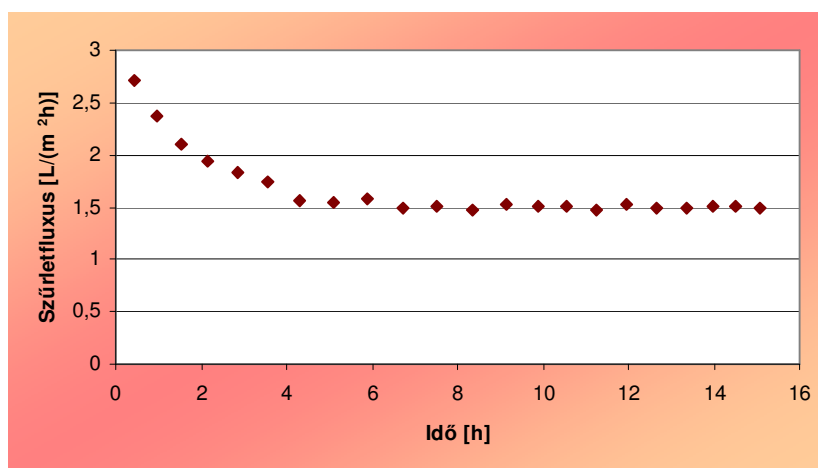
A feketeribiszke-lé tükrösítését a szakirodalomban leggyakrabban alkalmazott módszerrel kezdtem, az ultraszűréssel (SARKAR et al. 2008, CASSANO-DONATO et al. 2007, De BRUIJN és BÓRQUEZ 2006). Az ultraszűrés célja a lebegő anyagok eltávolítása a nyers léből és tükrösített lé nyerése úgy, hogy a nyers lé értékes anyagai átmenjenek a permeátumba.

A tiszta víz fluxusát a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében egy origóból induló egyenes írja le, amelynél az illesztés pontosságát a determinációs együttható értéke (R^2) mutatja. A 21. ábrán az ultraszűrésnél tapasztalt vízfluxus adataira illesztett egyenes R^2 értéke közel 1, ami az illeszthetőség igen nagy pontosságát jelzi. Mivel a vízfluxus adatai jóval nagyobbak, mint a feketeribiszke-lé szűrletfluxusa, a diagramon a vízfluxusokból csak két pontot tüntettem fel, a 2. számú mellékletben látható a teljes diagram.

A feketeribiszke-lé szűrletfluxusa a nyomás növelésével egy adott értékig növekszik, majd állandósul („steady-state” állapot), vagyis független lesz a nyomástól (21. ábra). A kezdeti növekedés annak tudható be, hogy a nyomás növelése növeli a membrán felé irányuló konvektív anyagtranszportot. Ennek hatására viszont megnő az oldott anyag koncentrációja a membrán felületén, ami a konvektív anyagárammal ellentétes diffúziót indít el. Az állandósult állapotban ez az ellentétes irányú diffúzió kiegyenlíti a konvektív anyagáramot, így a szűrletfluxus állandósul (PORTER 1990).



21. ábra: A feketeribiszke-lé szűrletfluxusának változása a 37.03 I8 típusú ultraszűrő membránon a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ($T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{rec}}=2\text{ m}^3/\text{h}$)



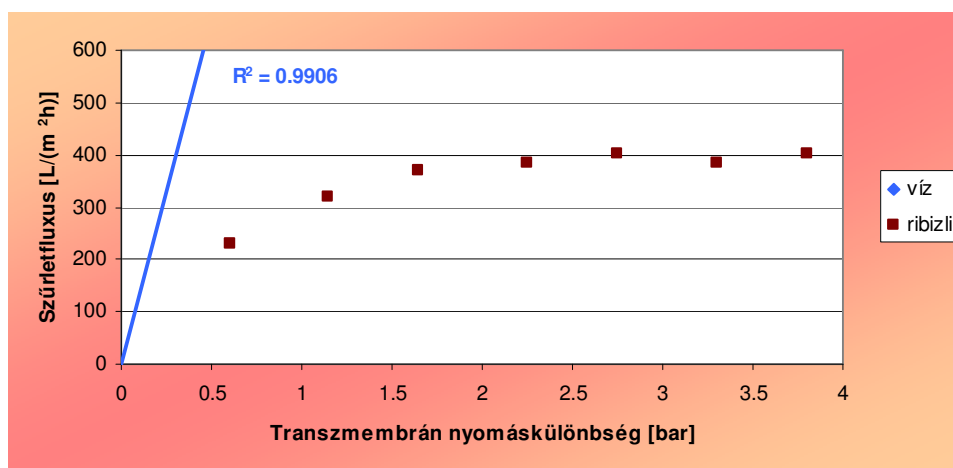
22. ábra: A feketeribiszke-lé szűrletfluxusának időbeli lefolyása a 37.03 I8 típusú ultraszűrő membránon ($T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p_{\text{TM}}=4\text{ bar}$, $Q_{\text{rec}}=2\text{ m}^3/\text{h}$)

A 22. ábrán látható, hogy a szűrletfluxus a szűrés idő előrehaladtával kezdetben csökken, majd egy adott, $1,5\text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ körüli értéken beáll. A szűrletfluxus csökkenését a növekvő gélréteg ellenállása és a membrán pórusainak eltömődése okozza. Három előszűrést végeztem azonos paraméterek mellett: $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten és 4 bar üzemi nyomáson, valamint $2\text{ m}^3/\text{h}$ recirkulációs térfogatáramon. Mindhárom esetben hasonló szűrletfluxus lefutást tapasztaltam.

A mérés során figyelemmel követtem a permeátum és retentátum szárazanyag-tartalmát kézi refraktométer segítségével. A kiindulási szárazanyag-tartalom $12,2\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ volt, míg a permeátumban $10,2\text{ }^{\circ}\text{Brix}$, a retentátumban $13,2\text{ }^{\circ}\text{Brix}$ szárazanyag-tartalmat mértem. A szárazanyag-tartalmat vizsgálva megállapítható, hogy az alkalmazott ultraszűrő membrán kis mértékben visszatartja az értékes anyagokat.

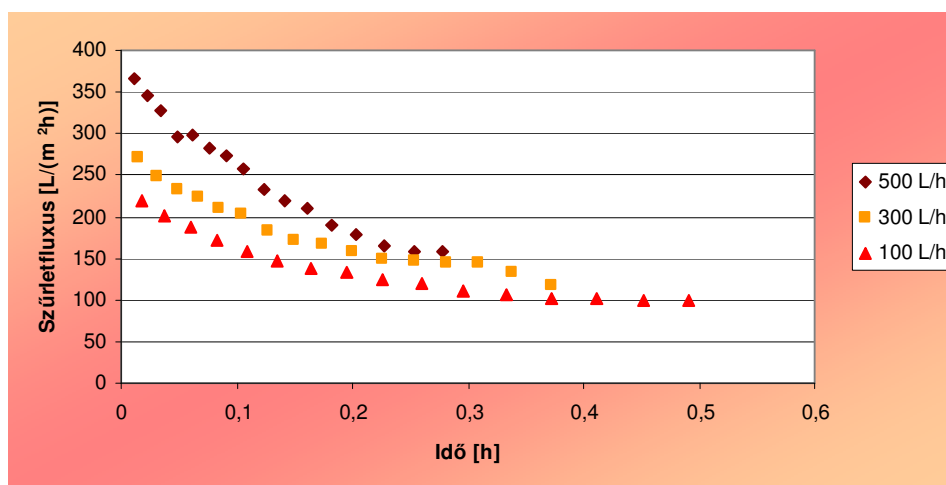
Mikroszűrés Schumasiv típusú csőmembránon

Másik előszűrés módszerként mikroszűrést alkalmaztam. A mikroszűrés célja szintén a lebegő anyagok eltávolítása a nyers léből és tükrösített lé nyerése úgy, hogy a nyers lé értékes anyagai átmenjenek a permeátumba (MATTA et al. 2004). A 23. ábrán látható a tiszta víz és feketeribiszke-lé szűrletfluxusának változása a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében. Hasonló lefutást tapasztaltam, mint az ultraszűrő membrán esetében, miszerint a feketeribiszke-lé szűrletfluxusa a nyomás növelésével kezdetben nő, majd beáll egy adott értéken (steady-state állapot), ami mikroszűrés esetén $400\text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ érték volt. A vízfluxus teljes diagramja a 2. számú mellékletben található.



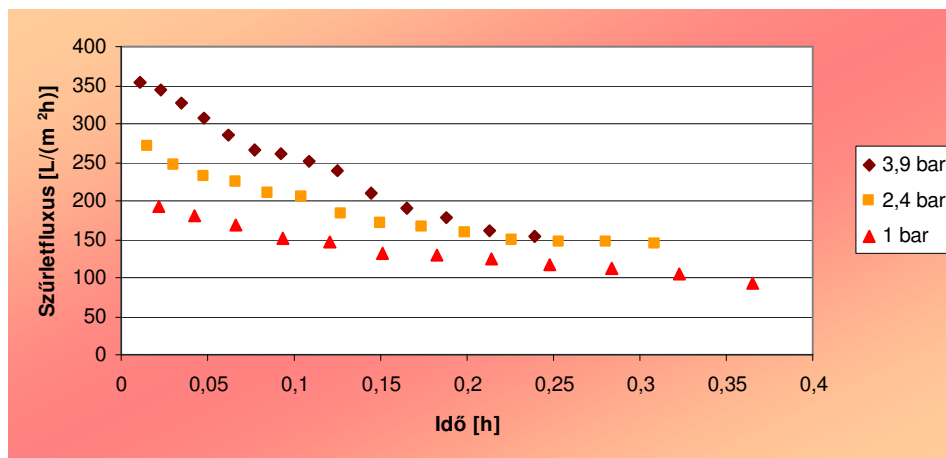
23. ábra: A víz- és feketeribiszke-lé szűrletfluxusai a Schumasiv típusú mikroszűrő membránon a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{rec}}=500\text{ L/h}$)

A térfogatáram hatásának vizsgálatokor a szűréseket minden esetben $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on és $3,9\text{ bar}$ üzemi nyomáson végeztem 10 liter feketeribiszke-lével. A 24. ábra mutatja a szűrletfluxusok változását a recirkuláció változtatásával. Állandó hőmérséklet és állandó nyomás mellett a vizsgált tartományban a térfogatáram növelése növelte a szűrletfluxust a koncentráció-polarizáció és póruseltömődés csökkenése következtében. 200 L/h -val növelve a térfogatáramot $30\text{-}35\text{ }\%$ -kal nagyobb szűrletfluxus mérhető, és ezáltal az egységesen 8 liter szűrlet nyeréséhez szükséges idő is kb. $25\text{ }\%$ -kal csökkenthető.

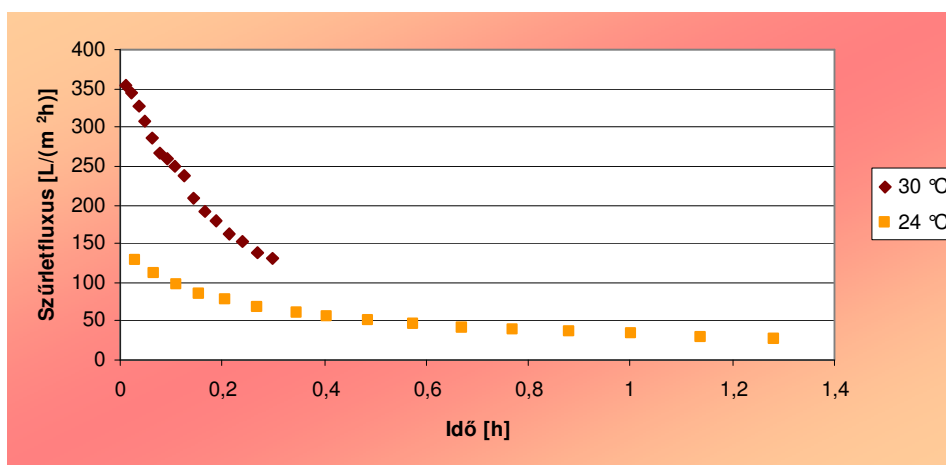


24. ábra: A térfogatáram hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára a Schumasiv típusú mikroszűrő membránon ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p_{\text{TM}}=3,9\text{ bar}$)

30 °C konstans hőmérsékleten és óránként 500 literes recirkulációs térfogatáram mellett, de különböző nyomásokon is végeztem méréseket (25. ábra). A térfogatáram hatásához hasonlóan azt tapasztaltam, hogy a transzmembrán-nyomáskülönbség is pozitívan befolyásolja a szűrletfluxus értékeit. A nyomás növelésével a vizsgált tartományban 25-35 %-kal nőtt a szűrletfluxus, valamint 10-15 %-kal csökkent az azonos mennyiségű szűrlet nyeréséhez szükséges idő.



25. ábra: A transzmembrán nyomáskülönbség hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára a Schumasiv típusú mikroszűrő membránon ($T=30\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=500\text{ L/h}$)



26. ábra: A hőmérséklet hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára a Schumasiv típusú mikroszűrő membránon ($\Delta p_{\text{TM}}=3,9\text{ bar}$, $Q_{\text{rec}}=500\text{ L/h}$)

A 26. ábrán a hőmérséklet hatása látható a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára. A magasabb hőmérsékleten (30 °C) végzett szűrésnél a kiindulási szűrletfluxus több mint kétszer nagyobb volt, mint alacsonyabb hőmérséklet (24 °C) esetén. Az azonos szűrletmennyiség nyeréséhez szükséges idő jóval rövidebb volt magasabb hőmérsékleten.

A szűrések során nyomon követtem a retentátum és permeátum szárazanyag-tartalmának változását kézi refraktométer segítségével. A mért értékekben nem találtam jelentős eltérést: a permeátum szárazanyag-tartalma 12,2 °Brix volt, mely megegyezett a kiinduláskor mért szárazanyag-tartalommal, míg a retentátum szárazanyag-tartalma 12,3 °Brix volt minden mérés esetén.

Az ultra- és mikroszűrések eredményeként tükrös, lebegő anyagoktól mentes feketeribiszke-levet kaptam, amit nanoszűréssel és fordított ozmózissal sűrítettem be.

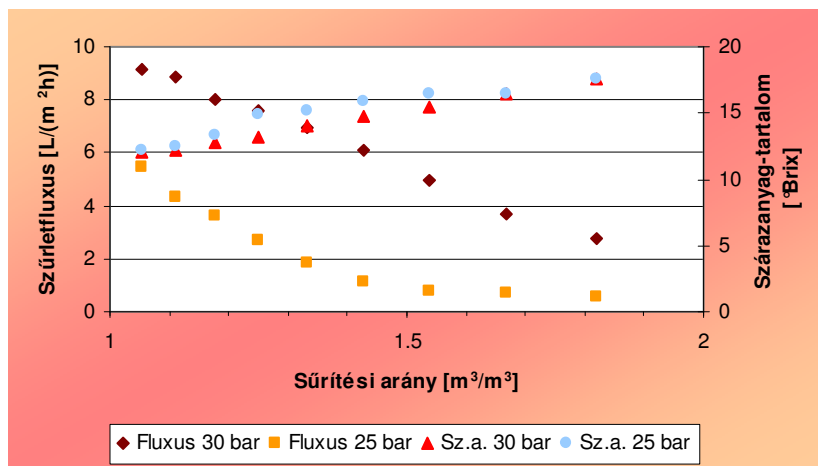
Tükrösítési módszernek a mikroszűrést célszerű alkalmazni, mivel szűrletfluxusa jobb volt, mint az ultraszűrő membráné. Ezt a megállapítást a később elvégzett analitikai vizsgálatok (5.1.4. fejezet) is alátámasztják.

5.1.2. Besűrítés: Ultraszűréssel tükrösített feketeribiszke-lé besűrítésének eredményei

Az ultraszűrt feketeribiszke-lé besűrítését egy 70 %-os sóvisszatartású nanoszűrő (R55A) és egy 93 %-os sóvisszatartású fordított ozmózis (ACM2) membránon végeztem.

Nanoszűrés R55A membránon

Az ultraszűrő membránon nyert tükrös permeátumot elsőként nanoszűréssel sűrítettem be úgy, hogy az értékes anyagok a sűrítményben feldúsuljanak. 25 °C konstans hőmérsékleten, azonos, óránként 200 literes recirkulációs térfogatáram mellett, különböző nyomásokon végeztem a besűrítéseket.

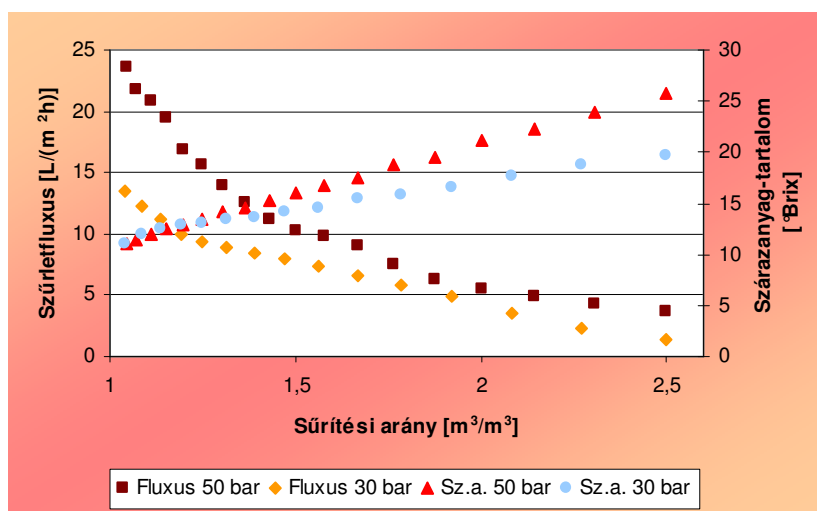


27. ábra: A transzmembrán nyomáskülönbség hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára és a szárazanyag-tartalom növekedésére R55A típusú nanoszűrő membránon ($T=25\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=200\text{ L/h}$)

A 27. ábrán a szűrletfluxusokat és a feketeribiszke-lé szárazanyag-tartalmát ábrázoltam a sűrítési arány függvényében. A magasabb nyomáson (30 bar) végzett besűrítésnél közel másfélszer magasabb volt a kiindulási szűrletfluxus, hiszen a nyomás növelésével növelhető a membrán felé irányuló konvektív anyagáram. Ez a különbség azonban a besűrítés alatt csökkent, mivel nagyobb nyomáson nagyobb a membrán pórusainak eltömődése is, ami csökkenti a membránon keresztüli anyagtranszport hajtóerejét. A 27. ábrán továbbá nyomon követhető a sűrítményekben mért szárazanyag-tartalom változása is. A kiindulási koncentráció közel megegyezett mindkét esetben: a 30 bar-os mérés esetén 12,1 °Brix, míg a 25 bar-os mérés esetén 12,2 °Brix volt. A nyomás változtatása nem befolyásolta a végső szárazanyag-tartalmat, ami kb 17 °Brix értéket ért el.

Fordított ozmózissal történő besűrítés ACM2 membránon

Másodjára fordított ozmózis membránnal végeztem az ultraszűréssel tükrösített feketeribiszke-lé besűrítését azzal a céllal, hogy a feketeribiszke-lé értékes komponenseinek koncentrációját megnöveljem a sűrítményben olyan mértékben, hogy a sűrítmény hűtve eltartható legyen.



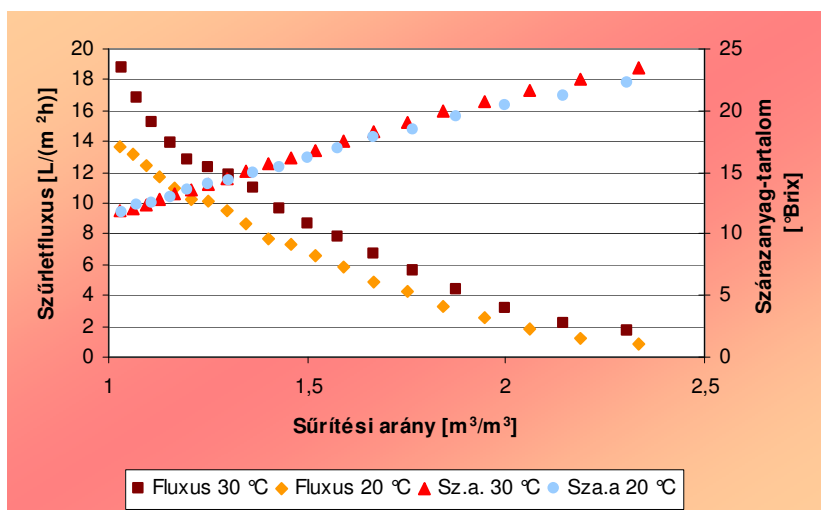
28. ábra: A transzmembrán nyomáskülönbség hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára és szárazanyag-tartalmának változására ACM2 típusú fordított ozmózis membránon

($T=30\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=400\text{ L/h}$)

A 28. ábra a transzmembrán nyomáskülönbség szűrletfluxusra és szárazanyag-tartalom változására gyakorolt hatását tükrözi. Magasabb transzmembrán nyomáskülönbség (50 bar) alkalmazásával a kiindulási szűrletfluxus értéke 1,7-szer magasabb volt, mint alacsonyabb transzmembrán nyomáskülönbség (30 bar) esetén. Az 50 bar-on végzett sűrítés esetén az 1,4-es

sűrítési arányig, 30 bar-on 1,2-es sűrítési arányig a szűrletfluxus nagymértékben csökken a membrán felületén kialakuló koncentráció-polarizáció miatt. Majd a csökkenés mértéke lelassul. Magasabb nyomás alkalmazásával hamarabb elérhető a kívánt sűrítési fok, azaz a célnak kitűzött szárazanyag-tartalom (JESUS et al. 2007). A besűrítéseket azonos 2,5-es sűrítési arányig végeztem. Magasabb nyomáson sikerült elérni a 25 °Brix szárazanyag-tartalmat, az így kapott sűrítmény hűtve eltartható. Alacsonyabb nyomáson mindössze 20 °Brix-et értem el. Magasabb nyomáson a membrán pórusai hamarabb eltömődtek, ami által megnőtt a membrán szárazanyag visszatartása, és azonos sűrítési arány mellett így nagyobb koncentrációt értem el.

A 29. ábrán a másik műveleti paraméter, a hőmérséklet hatását mutatom be, ahol a besűrítés alatt mért szűrletfluxus értékeit és a sűrítmény szárazanyag-tartalmát ábrázoltam a sűrítési arány függvényében.



29. ábra: A hőmérséklet hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára és szárazanyag-tartalmának változására ACM2 típusú fordított ozmózis membránon ($\Delta p_{TM}=40$ bar, $Q_{rec}=400$ L/h)

A diagramról megállapítható, hogy a hőmérsékletnek már nincs olyan erős hatása a szűrletfluxusra, mint a transzmembrán-nyomáskülönbségnek. A kísérlet elején 35 %-os különbség tapasztalható a kiindulási fluxus értékek között, ami a besűrítés alatt alig változott. A szárazanyag-tartalom növekedésére a hőmérsékletnek nem volt hatása. A különböző hőmérsékleten mért szárazanyag-tartalom növekedés között az eltérés minimális, ami hibahatáron belül van. Az elért végső koncentráció is hasonló: 20 °C-on 22,3 °Brix, míg 30 °C-on 23,5 °Brix. A permeátum szárazanyag-tartalma mindkét esetben elhanyagolható volt.

A besűrítést két módszerrel: nanoszűréssel és fordított ozmózissal végeztem. Összehasonlítva a két módszert, a fordított ozmózis alkalmazása javasolt, mivel a valamivel kisebb

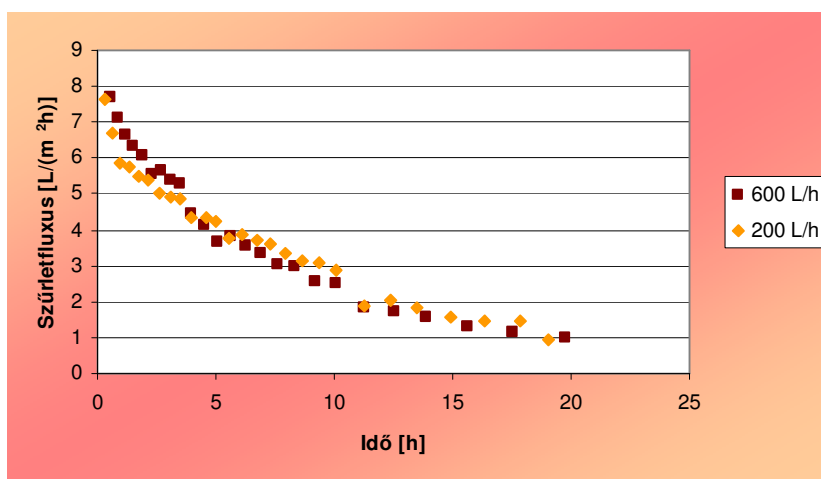
szűrletfluxus mellett magasabb szárazanyag-tartalom (22-23,5 °Brix) érhető el vele. Az analitikai vizsgálatok (5.1.4. fejezet) szintén alátámasztják ezt.

5.1.3. Besűrítés: Mikroszűréssel tükrösített feketeribiszke-lé besűrítésének eredményei

A mikroszűrt feketeribiszke-lé esetében is hasonlóan jártam el, mint az ultraszűrt lénél, először nanoszűréssel, utána fordított ozmózissal végeztem a besűrítést. A nanoszűréshez egy nagyobb sóvisszatartású (80 %) membránt választottam (XN45), míg a fordított ozmózishoz ugyanazt a membránt (ACM2) használtam, mint az ultraszűrt lé esetében.

Nanoszűrés XN45 membránon

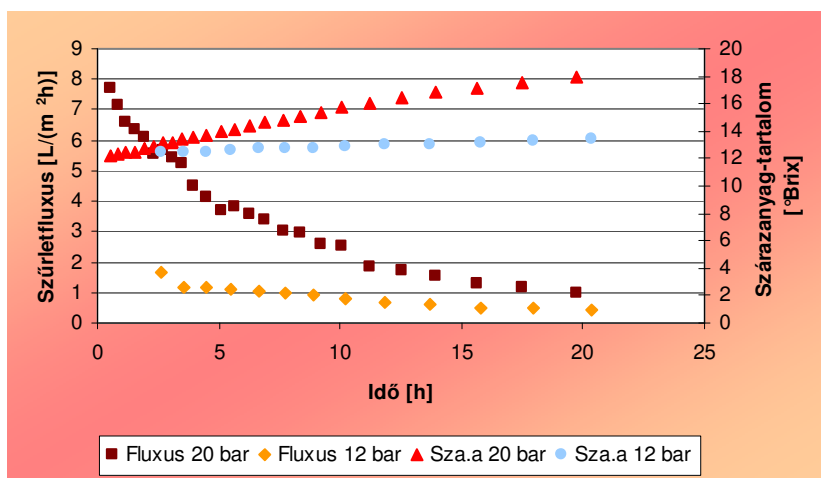
A 30. ábrán látható szűrletfluxus hasonló lefutást mutatott az idő függvényében, mint az ultraszűrt lé besűrítése esetében. Kezdetben nagyobb mértékben csökkent az értéke, majd a csökkenés rátája lelassult. A kezdeti gyors csökkenést a koncentráció-polarizáció és a pórusok eltömődése okozza. A besűrítéseket 30 °C-on és 20 bar üzemi nyomáson végeztem két különböző térfogatáram mellett (200 és 600 L/h). Azt tapasztaltam, hogy a recirkulációs térfogatáram nem befolyásolta a sűrítésnél mért szűrletfluxus értékeket.



30. ábra: A térfogatáram hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára az XN45 típusú nanoszűrő membránon (T=30 °C, p=20 bar)

Második lépésben a nyomás hatását vizsgáltam a besűrítés folyamán. A hőmérsékletet (30 °C) és recirkulációs térfogatáramot (600 L/h) konstans értéken tartottam a koncentrálások folyamán. Két különböző nyomás értéket állítottam be a besűrítéseknél: 12 és 20 bar. A 31. ábra

grafikonján a mért szűrletfluxusokat ábrázoltam a sűrítési idő függvényében. Nagyobb nyomáson a kiindulási szűrletfluxus értéke magasabb volt ($\sim 8 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$), mint alacsony nyomáson ($\sim 2 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$).



31. ábra: A nyomás hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára és szárazanyag-tartalmának változására az XN45 típusú nanoszűrő membránon ($T=30\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=600 \text{ L/h}$)

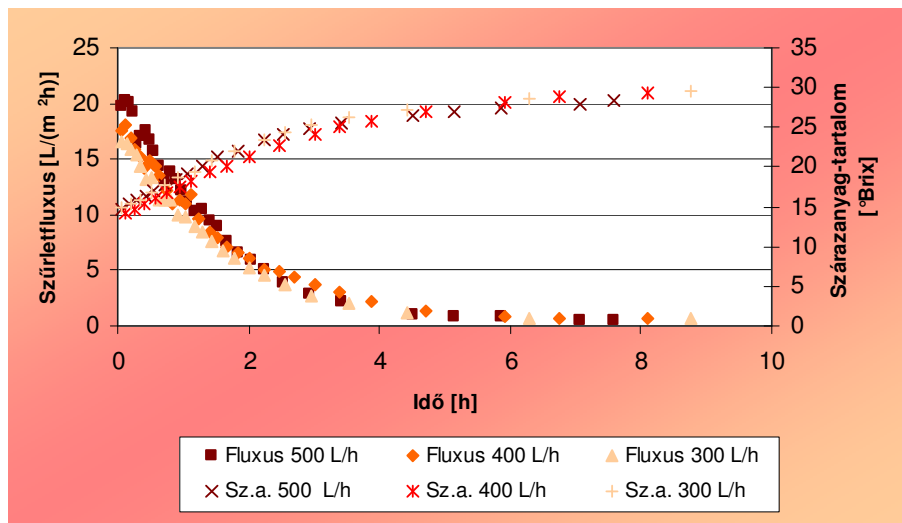
A magasabb nyomáson végzett mérésnél a szűrletfluxus értéke lecsökkent $1 \text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ -ra, de közel azonos idő alatt sokkal nagyobb szárazanyag-tartalom ($18,4\text{ °Brix}$) volt elérhető a besűrítés során, mint alacsonyabb nyomáson ($13,6\text{ °Brix}$). A nanoszűrés ebben az esetben sem bizonyult a legmegfelelőbb módszernek a feketeribiszke-lé besűrítésére, mivel csak aránylag alacsony koncentráció-növekedést tudtam elérni. Emiatt áttértem a fordított ozmózissal történő besűrítésre.

Fordított ozmózis ACM2 membránon

Az ultraszűrt léhez hasonlóan a mikroszűrt feketeribiszke-levet is a nanoszűrés után fordított ozmózissal sűrítettem be. Mivel a fordított ozmózis membrán pórusmérete kisebb, mint a nanoszűrő membráné, nagyobb koncentráció elérésére számítottam a sűrítményben.

A fordított ozmózissal történő besűrítést az ultraszűrt feketeribiszke-lé besűrítésekor megállapított nyomás értéken (50 bar) és hőmérsékleten (30 °C) végeztem, vizsgálva a recirkulációs térfogatáram hatását (32. ábra). Az XN45 membránon végzett nanoszűréshez hasonlóan az ACM2 fordított ozmózis membránnal történő koncentrálás folyamán is azt tapasztaltam, hogy a vizsgált tartományban a térfogatáram gyakorlatilag nem befolyásolja a szűrletfluxus értékét. Viszont összehasonlítva a nanoszűréssel magasabb szárazanyag-tartalom érhető el. Fordított ozmózis alkalmazásával közel 30 °Brix értékre tudtam növelni a feketeribiszke-lé szárazanyag-tartalmát.

Összességében megállapítható, hogy mind az ultraszűrt, mind a mikroszűrt feketeribiszke-lé besűrítésénél a fordított ozmózis alkalmazásával értem el nagyobb szárazanyag-tartalmat, közel 30 °Brix-et, így ezt a módszert ajánlom a feketeribiszke-lé besűrítésére.



32. ábra: A térfogatáram hatása a feketeribiszke-lé szűrletfluxusára és szárazanyag-tartalmának változására ACM2 típusú fordított ozmózis membránon ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta p_{\text{TM}}=50\text{ bar}$)

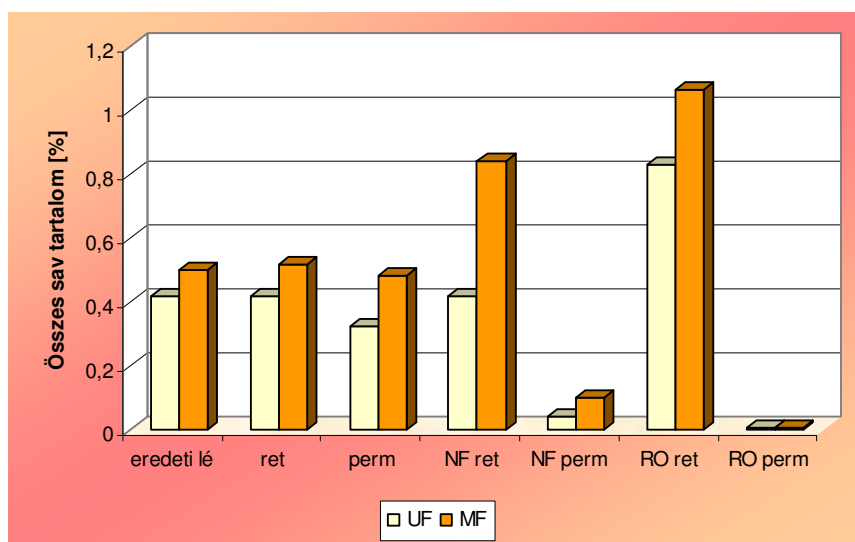
5.1.4. Analitikai vizsgálatok eredményei az ultra- és mikroszűrt feketeribiszke-lére

Az ultraszűrés és mikroszűrés során tükrös, lebegő anyagoktól mentes feketeribiszke-levet kaptam, amit nanoszűréssel és fordított ozmózissal sűrítettem be. A permeátumok lebegő anyag tartalmát centrifugálással (2000 rpm, 20 perc) határoztam meg (CASSANO-TASSELLI 2009). Mindkét előszűrési módszer alkalmazásával teljesen kiszűrhetőek a lebegő anyagok a gyümölcsléből, hiszen a permeátum lebegő anyag tartalma mind ultra- mind mikroszűrés esetében 0 m/m% volt.

Az összes oldható szárazanyag-tartalmat vizsgálva a mikroszűrés bizonyult jobb módszernek, hiszen a permeátum szárazanyagtartalma közel megegyezett a kezeltetlen lé szárazanyag-tartalmával, azaz a tükrösítés nem járt értékes anyag veszteséggel. Ezzel szemben ultraszűrésnél az alkalmazott 100 kDa-os membrán 21,5 %-ban visszatartotta a szárazanyag-tartalmat.

Összes savtartalom

Az egyes minták citromsavban megadott savtartalom (m/m%) értékei a 33. ábráról olvashatók le. Megállapítható, hogy az ultraszűrés csekély sav-visszatartást eredményezett, a savtartalom mennyisége csökkent a permeátumban, míg mikroszűrés alkalmazásával a szűrlet savtartalma közel azonos a kiindulási lé savtartalmával. Mindkét előszűrt minta fordított ozmózissal történő besűrítésénél szinte nullára redukálódott a szűrletek savtartalma, míg a nanoszűrésnél ez kisebb mértékben valósult meg, ami a nagyobb pórusmérettel magyarázható.



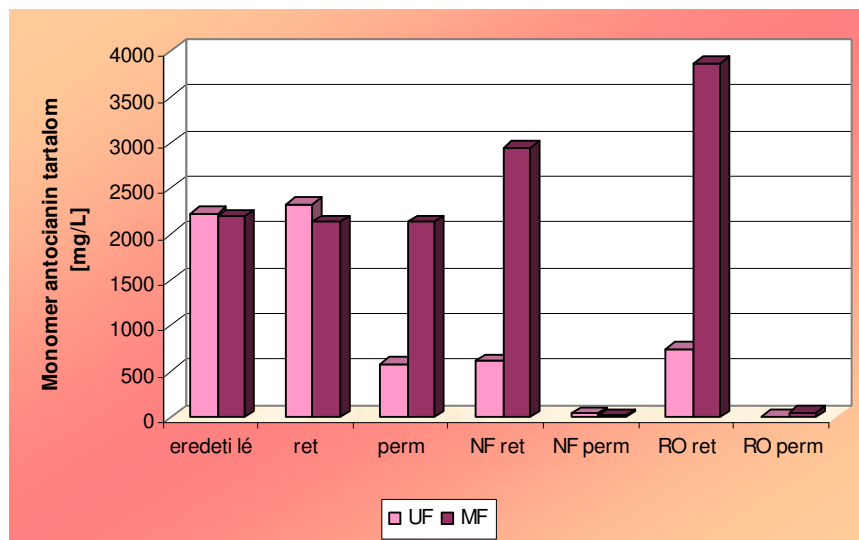
33. ábra: Az ultra- és mikroszűrt feketeribiszke-lé savtartalmának változása a besűrítések során

Monomer antocianin tartalom

A minták spektrofotometriával meghatározott antocianin-tartalmait mg/liter egységben fejezi ki a 34. ábra. A cianidin-3-rutinozid mennyiségét mértem, amely főleg fekete ribiszkében, piros ribiszkében, málnában fordul elő.

Az ábra alapján megállapítható, hogy a 100 kDa-os ultraszűrő membrán nagymértékben visszatartotta (75 %) az eredeti lé antocianin-tartalmát, így a feketeribiszke-lé előszűrésére nem javasolható. Ezzel szemben a 0,45 μ m pórusméretű mikroszűrő membrán az antocianinokat átengedte, a permeátumban mérhető antocianin koncentráció megegyezett a kiindulási feketeribiszke-lé antocianin tartalmával. Az ultraszűrt mintáknál kedvező eredmény, hogy a fordított ozmózis szinte teljesen visszatartotta a termékben az antocianint, szűrletében minimális antocianin tartalmat mértem (4,13 mg/L). A nanoszűrő szűrletében valamivel magasabb volt az

antocianin tartalom (40 mg/L). A mikroszűrt feketeribiszke-lé fordított ozmózissal történő besűrítése folyamán az antocianin tartalmat 81,3 %-kal sikerült növelni, nanoszűrőssel mindössze 37,8 %-ot emelkedett. A mikroszűrt lé fordított ozmózissal töményített sűrítményében az antocianin koncentráció ötször magasabb volt, mint az ultraszűrőssel tükrösített, majd fordított ozmózissal koncentrált mintában.



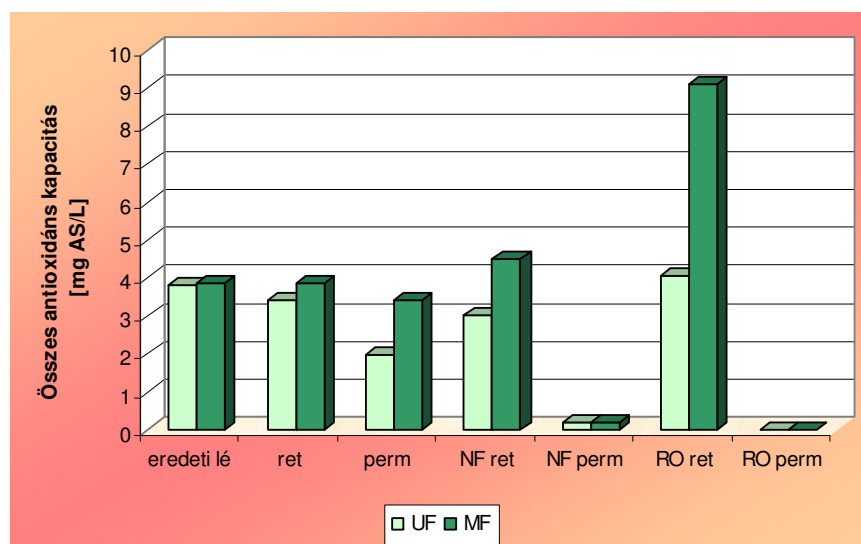
34. ábra: Az ultra- és mikroszűrt feketeribiszke-lé monomer antocianin tartalmának változása a besűrítések során

Mindkét módszerrel előszűrt minta besűrítésénél megállapítható, hogy a fordított ozmózis membránnal nagyobb koncentrációt sikerült elérni, és a szűrlet antocianin tartalma kisebb volt, mint nanoszűrés esetén.

Összes antioxidáns kapacitás

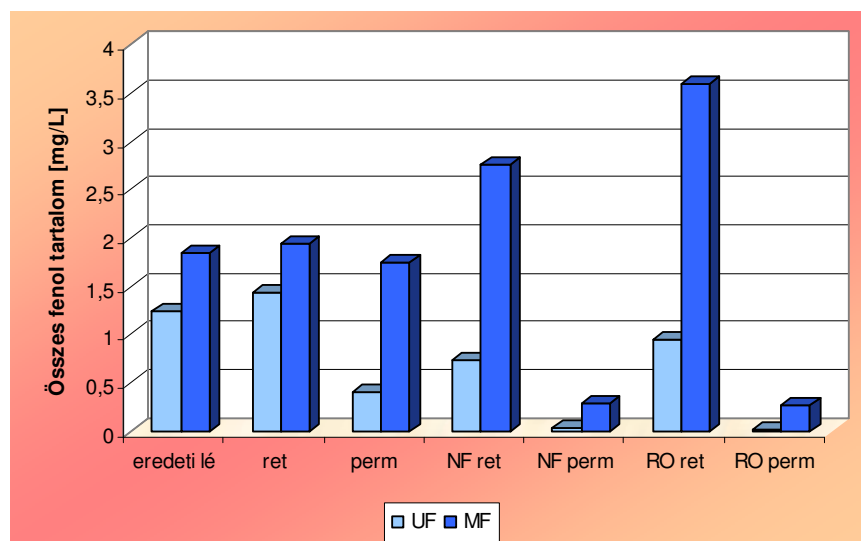
Az összes antioxidáns kapacitás mg aszkorbinsav/literben kifejezett értékei láthatók a 35. ábrán. Az ultraszűrés e tekintetben sem bizonyult a legjobb megoldásnak, mivel antioxidáns-visszatartása ugyan csekélyebb, mint az antocianin esetében tapasztalt, de a permeátumban még így is közel felére csökkent az antioxidáns kapacitás. Ezzel szemben az alkalmazott mikroszűrő membrán antioxidáns visszatartása 5 % alatt volt.

A fordított ozmózissal történő besűrítés mindkét módszerrel előszűrt gyümölcsleves esetében jobb antioxidáns-visszatartást eredményezett, mint a nanoszűrőssel végzett kísérlet. Ebből kifolyólag az antioxidánsok megtartásának tekintetében is a fordított ozmózisos besűrítést ajánlom.



35. ábra: Az ultra- és mikroszűrt fekete ribiszke-lé összes antioxidáns kapacitásának változása a besűrítések során

Összes fenol tartalom



36. ábra: Az ultraszűrt fekete ribiszke-lé összes fenol tartalmának változása a besűrítések során

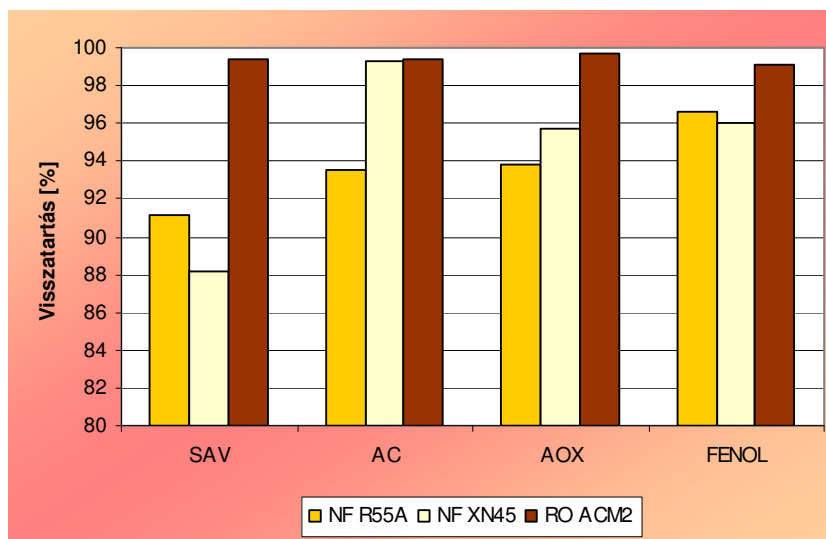
Az ultraszűréssel végzett előszűrés fenoltartalomra nézve is károsította a levet (36. ábra), melynek permeátumában harmadára csökkent a fenol tartalom. Ezzel szemben a mikroszűrés során a fekete ribiszke-lé értékes fenoltartalma nem igen változott. A permeátumban közel ugyanannyi fenolt mértem, mint a kezeletlen lében. A további vizsgálataim azonban igazolták az előljáróban feltételezett eredményeket, miszerint a nanoszűrés jó, a fordított ozmózis még jobb fenol-

visszatartást eredményezett mindkét esetben. A mikroszűrt lé nanoszűréssel készített koncentrátumában a fenol tartalom több mint 3,5-szer nagyobb volt, mint az ultraszűrt lé esetében. A fordított ozmózissal történt koncentrálnál ez az eltérés 3,8-szeres volt.

Az elvégzett analitikai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az alkalmazott 100 kDa-os ultraszűrő membrán használata nem ajánlott a feketeribiszke-lé tükrösítésére, hiszen nagy mértékben visszatartotta a gyümölcslelé értékes komponenseit. Ezzel szemben a 0,45 µm pórusméretű mikroszűrő membrán segítségével tükrösített feketeribiszke-lé értékes anyag tartalma gyakorlatilag megegyezett az eredeti gyümölcslelé értékes anyag koncentrációjával. Besűrítésre pedig fordított ozmózis alkalmazását javaslom, mert ezzel a módszerrel nagyobb koncentrációt sikerült elérni az összes vizsgált komponens esetében.

Visszatartások

A 37. ábrán a feketeribiszke-lé besűrítésére használt membránok értékes anyag visszatartását ábrázoltam. Összehasonlítva a kétféle nanoszűrő membránt, a következőket állapítottam meg: az XN45 membrán nagyobb mértékben tartotta vissza az értékes komponenseket, így az antocianinokat (AC), antioxidáns hatású vegyületeket (AOX), mint az R55A nanoszűrő membrán. Sav visszatartása viszont alacsonyabb volt, mint az R55A membráné, ami szintén előnyös, hiszen ha kismértékben is, de csökkenthető a gyümölcslelé savtartalma ezzel a membránnal.

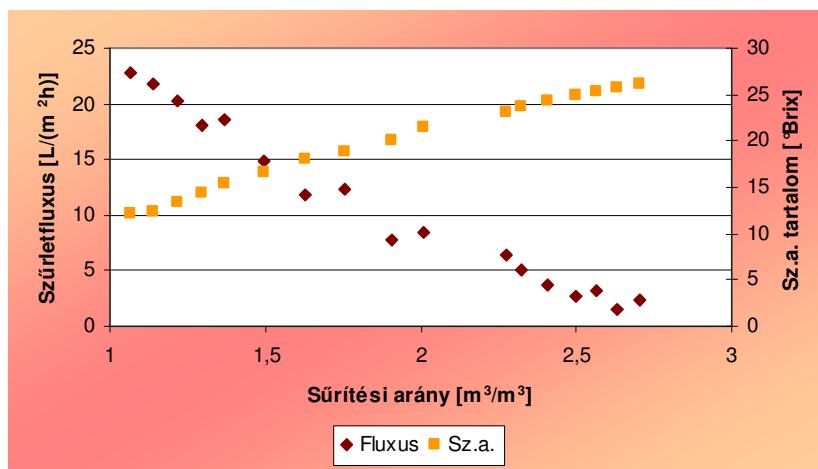


37. ábra: A feketeribiszke-lé besűrítése során vizsgált membránok visszatartása

A fordított ozmózis membrán (ACM2) minden vizsgált komponens $>99\%$ -ban visszatartotta. A vizsgált anyagok (sav-, antocianin-, fenol tartalom és antioxidáns kapacitás) koncentrációjából (33-36. ábra) is belátható, hogy a besűrítés első lépéseként fordított ozmózis használata előnyösebb, hogy a sűrítőanyagban feldúsuljanak az értékes komponensek.

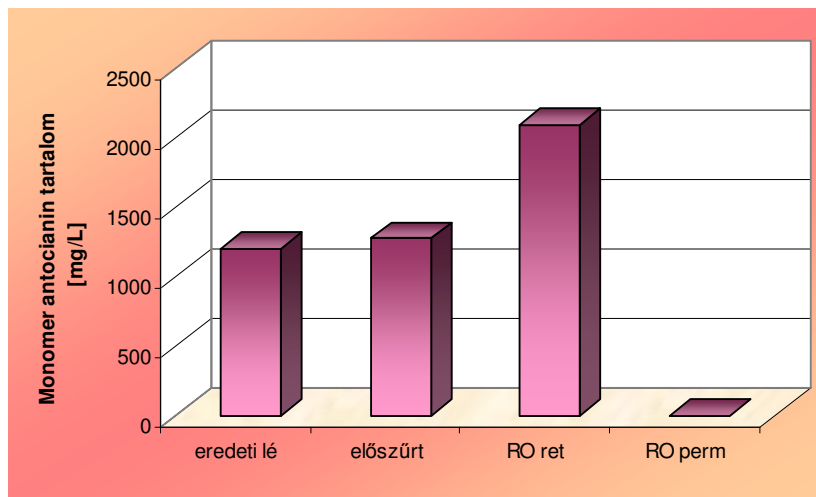
5.1.5. Félüzemi kísérletek

A félüzemi kísérleteket Tolcsván végeztem a Hidrofilt Kft. által épített félüzemi berendezésen. A besűrítéshez alkalmazott membránt a laborkísérletek alapján választottam: ACM2 típusú fordított ozmózis membrán. A beépített modulban található membrán felülete ($4,5\text{ m}^2$) 25-ször nagyobb volt, mint a laboratóriumi méretű berendezésben ($0,18\text{ m}^2$). A 38. ábrán látható a besűrítés során mért szűrletfluxus és szárazanyag tartalom a sűrítési arány függvényében. A méréshez 100 liter előszűrt feketeribiszke-levet használtam. A szűrletfluxus lefutása gyakorlatilag megegyezett a laboratóriumi kísérletek eredményével. A kezdeti szűrletfluxus $22,7\text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ értékről a sűrítés végére $2,4\text{ L}/(\text{m}^2\text{h})$ értékre csökkent a koncentráció-polarizáció és póruseltömődés miatt. Emellett a kiindulási $12,1^\circ\text{Brix}$ szárazanyag-tartalmat $26,1^\circ\text{Brix}$ -re tudtam növelni. A besűrítés időtartama 1,42 óra volt.

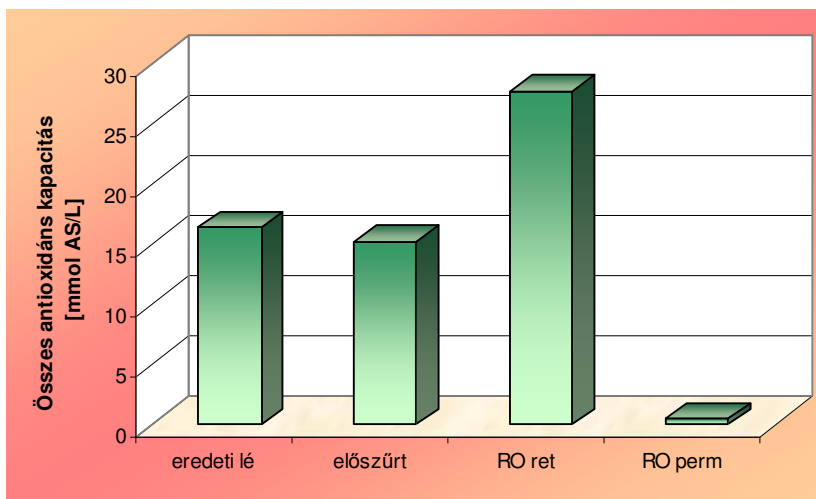


38. ábra: Feketeribiszke-lé besűrítése ACM2 fordított ozmózis membránon félüzemi berendezésen
($T=22^\circ\text{C}$, $\Delta p_{\text{TM}}=50\text{ bar}$)

A 39. és 40. ábrán a félüzemi besűrítések analitikai vizsgálatának eredményei láthatók. A fordított ozmózis membrán antocianin visszatartása $99,99\%$ és összes antioxidáns visszatartása $98,30\%$ volt. A 39. ábrán jól látszik, hogy a fordított ozmózissal közel kétszeresére sikerült növelni a monomer antocianin tartalmat a sűrítőanyagban, míg a permeátum antocianin tartalma elhanyagolhatóan kicsi volt.



39. ábra: Feketeribiszke-lé monomer antocianin tartalmának változása a fordított ozmózissal történő félüzemi besűrítés során ACM2 membránon

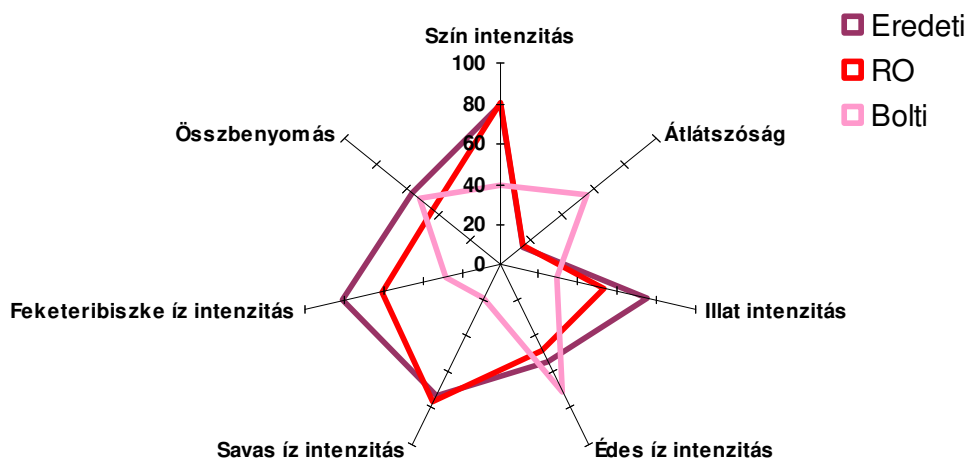


40. ábra: Feketeribiszke-lé összes antioxidáns tartalmának változása a fordított ozmózissal történő félüzemi besűrítés során ACM2 membránon

A 40. ábra pedig az antioxidáns kapacitás alakulását mutatja a félüzemi berendezésen végzett mérések esetén. Egy előszűrést követően a fordított ozmózissal készült sűrítményben az antioxidáns kapacitás 1,8-szeresére emelkedett, míg a permeátum antioxidáns kapacitása az antocianinhoz hasonlóan elhanyagolható volt. Az analitikai vizsgálatok is bizonyították, hogy a laborban elért eredmények félüzemi berendezésen is megismételhetők.

5.1.6. Érzékszervi bírálat

A késztermék piaci bevezetése előtt érdemes felmérni a leendő fogyasztók véleményét a termékkel kapcsolatban. Ennek egyik fontos módszere a termék érzékszervi minősítése. A leíró módszerek közül a profilanalízist választottam (MSZ ISO 11035:2001) a vizsgálathoz. A 41. ábrán mutatom be a különböző gyümölcslevek érzékszervi profiljait. Az „Eredeti” megnevezés alatt a kezeletlen, préselt, enzimkezelt feketeribiszke-levet értem. Az „RO” jelölés a fordított ozmózissal előállított sűrítmenyből, hígítással készült feketeribiszke-levet jelenti. Mindezeket hasonlítottam össze egy a boltokban is kapható feketeribiszke-lével, melyet „Bolti” megnevezéssel jelöltem. Hét tulajdonságot vizsgálva végeztem a bírálatot.



41. ábra: Feketeribiszke-levek érzékszervi profiljai

A szín intenzitás szempontjából a bolti gyümölcslé adta a legrosszabb eredményt. Az általam készített feketeribiszke-lé (RO sűrítmenyből) szín intenzitása megegyezett a kezeletlen gyümölcslé színével. Az átlátszóság szempontjából hasonló következtetésre jutottam, miszerint a bolti feketeribiszke-lé a kezeletlen és az RO levekhez képest sokkal átlátszóbb volt. A besűrités nem befolyásolta a szín és átlátszóság tulajdonságokat. Az illat intenzitás vizsgálatánál vegyes eredmények születtek. A legkellemesebb illata a kezeletlen feketeribiszke-lének volt. A fordított ozmózissal történt besűrités az illat anyagok kis arányú veszteségét okozta. De még így is jobb eredményt ért el, mint a bolti feketeribiszke-lé, aminek illata nem volt meghatározó. Az édes íz intenzitását tekintve a bolti gyümölcslé volt a legédesebb. Egyik fő probléma a feketeribiszke-lé savassága. A bolti lé kis mennyiségű savat tartalmazott, míg a kezeletlen, valamint az RO lé savtartalma magas volt. A feketeribiszke íz intenzitás szempontjából ismét a bolti gyümölcslé kapta

a leggyengébb minősítést. A fordított ozmóziással végzett besűrítésnél (RO) jelentkezett némi ízanyag veszteség. Összbenyomást tekintve a bolti feketeribiszke-lé közel megegyezett az RO sűrítmenyből készült feketeribiszke-lével, ami a gyengébb savas íz intenzitásnak tudható be. A savtartalom csökkentésével egy kellemes aromájú és ízű feketeribiszke-levet lehet előállítani.

5.1.7. A folyamatok matematikai modellezése

Az előszűrések és besűrítések matematikai modellezését az ellenállás modell és ozmózisnyomás modell segítségével valósítottam meg.

Membránellenállások meghatározása az előszűrések (mikroszűrés és ultraszűrés) során

Az ellenállásmodell alkalmazásával megállapítható, hogy a membránszűrés során mely ellenállás határozza meg a fluxus nagyságát. A tükrösítési kísérletekből az ellenállások kiszámítása az ellenállás-modell alapján történt (MULDER 1997):

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot (R_M + R_G + R_F)} \quad (8)$$

A tükrösítés során a membrán mindkét oldalán az oldatok koncentrációja megegyezik, az ozmózisnyomás-különbségének értéke 0, így $\Delta \pi$ az egyenletből elhagyható. Figyelembe véve, hogy tiszta víz szűrése esetén nem alakul ki gélréteg a membrán felületén, így az ebből adódó ellenállás értéke nulla ($R_G=0$), valamint póruseltömődés sem lép fel ($R_F=0$), a membránellenállás számítható a transzmembrán-nyomáskülönbség valamint a szűrlet dinamikai viszkozitásának és a vízfluxus szorzatának hányadosából:

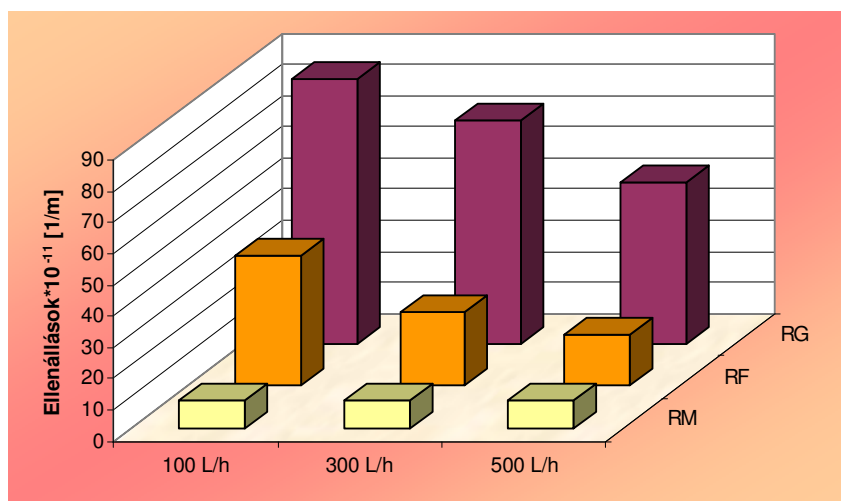
$$R_M = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot J_{v\acute{z}}} \quad (21)$$

Az eltömődés ellenállása, melyet tiszta vízzel mértem a gyümölcslével történt szűrés befejezése és a gélréteg eltávolítása után ($R_G = 0$) a

$$R_F = \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot J_{v\acute{z}}^F} - R_M \quad (22)$$

egyenlet szerint számítható a membránellenállás ismeretében. A membránellenállás és az eltömődés ellenállásának ismeretében a szűrés során mért fluxus értékek segítségével számítható egy átlagos gélréteg ellenállás a (8) egyenletből.

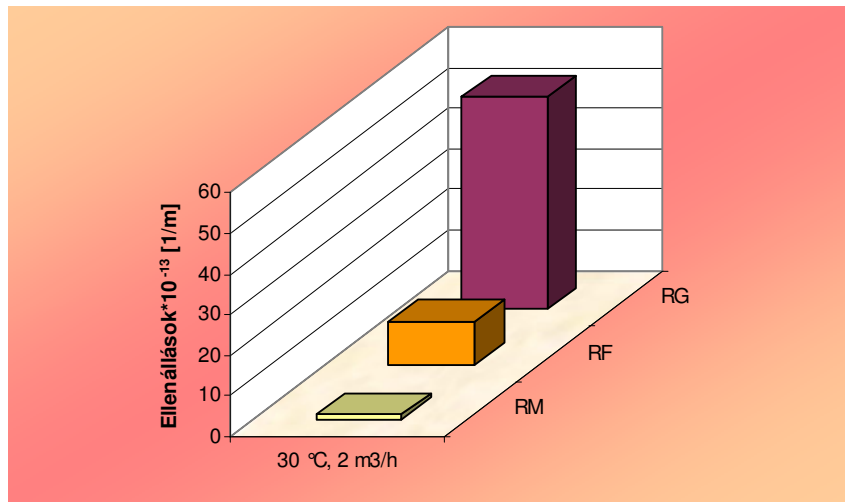
A 42. ábrán a modell alapján számolt ellenállásokat ábrázoltam a térfogatáram függvényében mikroszűrés esetén. A mérések előtt mért tiszta víz fluxus adataiból a (21) egyenlet alapján számítható a membránellenállás értéke ($R_M = 8,9 \cdot 10^{11} \text{ 1/m}$). A membránellenállás értékét a mikroszűrés során a hőmérséklettől, nyomástól és recirkulációs térfogatáramtól független állandónak mértem, ahogy ez az irodalomban is található musttal végzett kísérletek eredményeként (CASSANO et al. 2008).



42. ábra: Feketeribiszke-lé mikroszűrésénél fellépő ellenállások a térfogatáram függvényében
($T=30\text{ °C}$, $\Delta p_{TM}=3,9\text{ bar}$)

A térfogatáram növelése az eltömődés és gélréteg ellenállásának csökkenését okozta, ami azzal magyarázható, hogy konstans áramlási keresztmetszet mellett a térfogatáram növelésével nagyobb anyagsebesség érhető el. A gyorsabb áramlásnak köszönhetően a membrán felületén kialakuló gélréteg vastagsága csökken, és a membrán pórusai is kisebb mértékben tömődnek el. Az eltömődés ellenállása függ a transzmembrán nyomáskülönbségtől, a hőmérséklettől és a recirkulációs térfogatáramtól. Arra törekedtem, hogy a mérések után mindig ugyanazt a kezdeti vízfluxust állítsam vissza, hogy az eredményeket összehasonlíthassam.

A 43. ábrán az ultraszűrés során mért ellenállások értékei láthatóak. Az ultraszűrő membrán ellenállása nagyobb volt, mint a mikroszűrő membráné, mert a membrán pórusai kisebbek. A mikroszűréshez hasonlóan az ultraszűrésnél is a gélréteg ellenállása lett a legnagyobb.



43. ábra: Feketeribiszke-lé ultraszűrésénél fellépő ellenállások
($T=30\text{ °C}$, $\Delta p_{TM}=3,75\text{ bar}$, $Q_{rec}=2\text{ m}^3/\text{h}$)

A besűrítési (nanoszűrés és fordított ozmózis) folyamatok modellezése

A besűrítések során az ellenállás modellben a membrán két oldalán kialakuló ozmózisnyomás-különbség nem elhanyagolható (TANSEL et al. 2009). Az ellenállásokat összevonva a (8) egyenlet a következőképpen módosul:

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - \Delta \pi}{\eta \cdot R_T} \quad (34)$$

ahol $\Delta \pi$ – a membrán két oldalán lévő oldatok ozmózisnyomásának különbsége, és R_T – a besűrítés során fellépő összellenállás, mely a három ellenállás összege ($R_T = R_M + R_G + R_F$).

Az Irodalmi áttekintés fejezetben az ozmózisnyomás modell tárgyalásánál ismertetett van't Hoff törvény (9) szerint az ozmózisnyomás a molkoncentráció (kmol/m^3), az egyetemes gázállandó ($8314\text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$) és a hőmérséklet (K) szorzatával írható le:

$$\pi = c \cdot R \cdot T \quad (9)$$

Az ozmózisnyomás különbség a membrán két oldalán lévő két oldat ozmózisnyomásának különbsége ($\pi_R - \pi_P$). Mivel a permeátum koncentrációja (c_P) a kísérlet vizsgált tartományában (ameddig a szűrletfluxus ismeretében érdemes folytatni a mérést) egy nagyságrenddel kisebb, mint

a retentátum koncentrációja, elhanyagolhatónak tekintettem. A membrán két oldala közötti ozmózisnyomás különbséget így csak a sűrítmény oldali ozmózisnyomás határozza meg, hiszen a permeátum oldali ozmózisnyomás mértéke elhanyagolható. Ennek figyelembe vételével a (34) egyenlet a következőképpen írható fel:

$$J = \frac{\Delta p_{TM} - c_R \cdot R \cdot T}{\eta \cdot R_T} \quad (35)$$

Az egyenletet átalakítva egy egyenes egyenletéhez jutunk ($J \sim c_R$):

$$J = -\frac{R \cdot T}{\eta \cdot R_T} \cdot c_R + \frac{\Delta p_{TM}}{\eta \cdot R_T} \quad (36)$$

A dinamikai viszkozitás és az összellenállás szorzatának a reciproka a permeabilitási együttható (B), így az egyenlet:

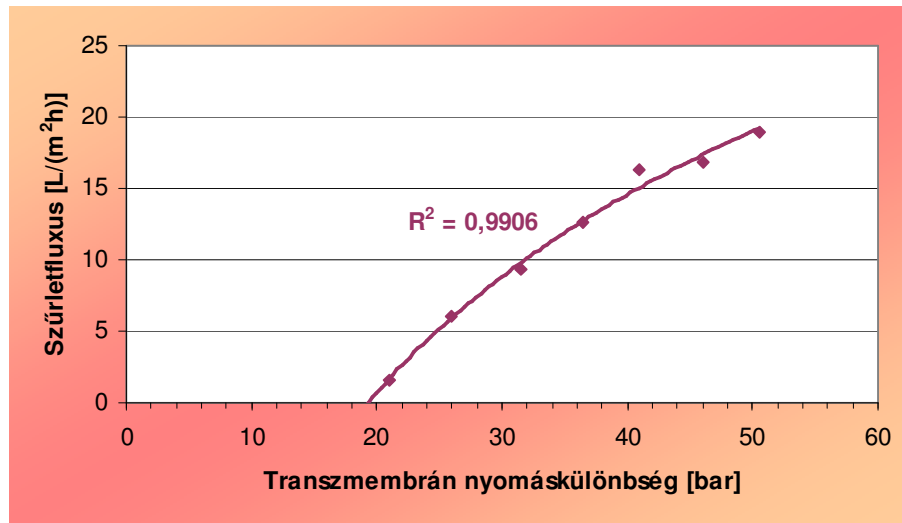
$$J = -B \cdot R \cdot T \cdot c_R + B \cdot \Delta p_{TM} \quad (37)$$

A membrán- és az eltömődés ellenállásának meghatározását az előszűrésnél ismertetett módszer szerint számoltam a tiszta vízzel végzett fluxusmérések alapján. A (37) egyenlet tengelymetszetéből meghatározható a permeabilitási együttható, melyből kiszámítható egy átlagos összellenállás, végül az átlagos gélréteg ellenállás a membránellenállás és eltömődés ellenállás ismeretében.

Az ozmózisnyomás modell igazolása mérésekkel

Az ozmózisnyomás modell állandóinak meghatározását a mikroszűrt feketeribiszke-lé fordított ozmózissal történő besűrítése példáján mutatom be. A mikroszűrt feketeribiszke-lé kezdeti koncentrációja 13,7 °Brix volt, ami glükózra számítva 0,7611 kmol/m³ molkoncentrációval egyenértékű. A permeátum koncentrációja a besűrítés teljes időtartama alatt elhanyagolható (~0 °Brix) a retentátum koncentrációjához képest, ezért a permeátum oldali ozmózisnyomás (π_P) értéke nullának vehető. A (9) összefüggés alapján a kezdeti mólkoncentráció, a gázállandó és a hőmérséklet (30 °C = 303 K) szorzata megadja a számított ozmózisnyomás értékét:

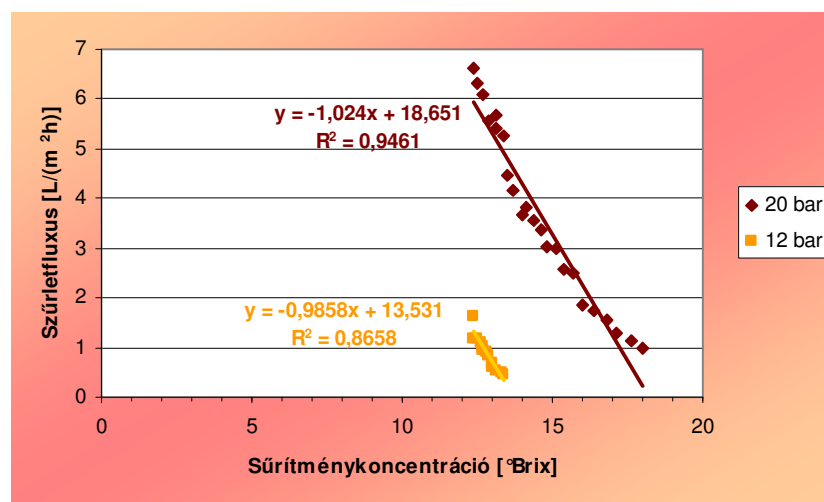
$$\pi_{RO} = c_R \cdot R \cdot T = 0,7611 \cdot 8314 \cdot 303 = 1,917 \cdot 10^6 \text{ Pa} = 19,17 \text{ bar}$$



44. ábra: Feketeribiszke-lé szűrletfluxusának változása a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ACM2 fordított ozmózis membránon ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{\text{rec}}=400\text{ L/h}$)

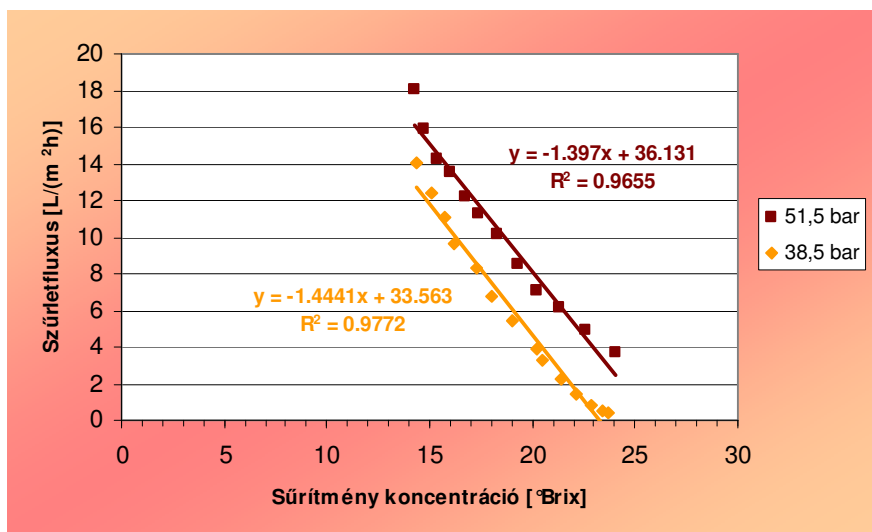
A 44. ábráról leolvasható a feketeribiszke-lé mért ozmózisnyomás értéke ott, ahol a fluxusgörbe metszi az abszcissa tengelyt. A 13,7 °Brix szárazanyag-tartalmú feketeribiszke-lé fordított ozmózis membránon mért ozmózis nyomása 19,3 bar volt. A számított és mért érték között az eltérés 1 % alatt van, ami nagyon jó egyezést jelent.

A permeabilitási együttható és a besűrítés során fellépő ellenállások meghatározása



45. ábra: A permeabilitási együttható meghatározása feketeribiszke-lé XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítése során ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A besűrítéseket konstans hőmérséklet és konstans transzmembrán nyomáskülönbség mellett végeztem, ezért a (38) egyenlet jobb oldalán szereplő tagok közül csak a sűrítmény koncentráció (c_R) a változó paraméter. Eszerint a szűrletfluxust ábrázolva a sűrítmény koncentrációjának a függvényében, olyan egyeneseket kapunk, amelyeknek az iránytangense $-B \cdot R \cdot T$, függőleges tengelymetszete pedig $B \cdot \Delta p_{TM}$. A 45. és 46. ábrán láthatók ezen összefüggések a mért adataim alapján nanoszűrés és fordított ozmózis esetében.



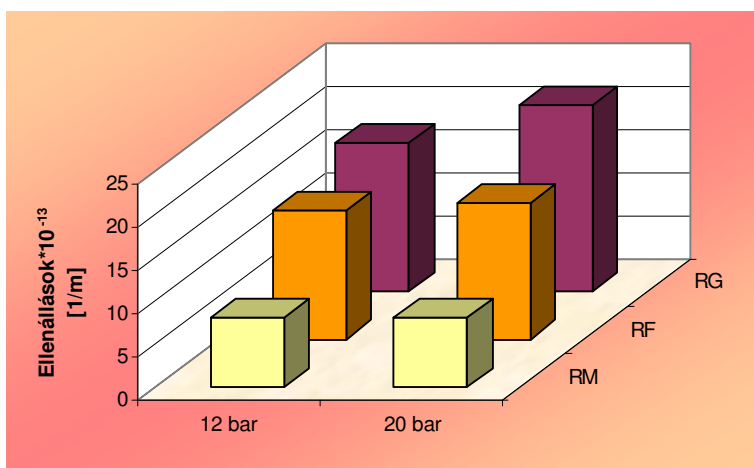
46. ábra: A permeabilitási együttható meghatározása feketeribiszke-lé ACM2 fordított ozmózis membránon történő besűrítése során ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$)

A különböző transzmembrán nyomáskülönbség értékekhez tartozó egyenesek tengelymetszetéből meghatároztam a permeabilitási együtthatókat. A következő átlagos permeabilitási együtthatóhoz jutottam fordított ozmózis esetében:

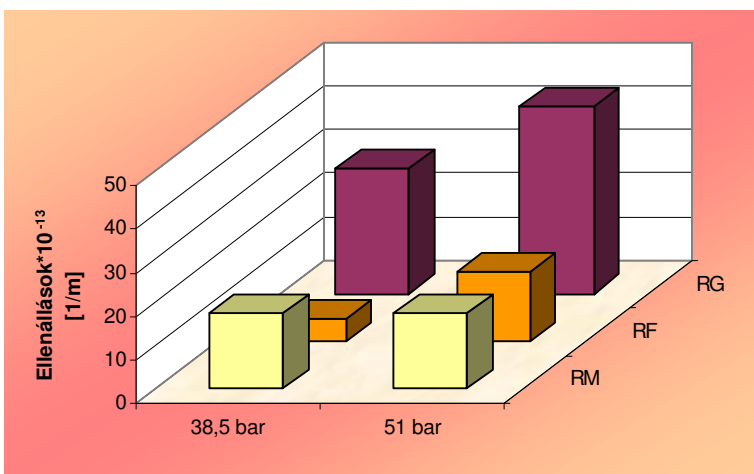
$$\text{ACM2 fordított ozmózis membrán: } B_{RO} = 0,7867 \frac{\text{L}}{\text{m}^2 \text{hbar}}$$

A 47. ábra a mikroszűrt lé nanoszűréssel történő besűrítésekor tapasztalt ellenállások értékét mutatja. A vízfluxusok azonossága miatt a mérések elején a tiszta víz fluxusból meghatározott membránellenállás értékei megegyeztek. Az előszűrésekkel ellentétben nanoszűrésnél a membránellenállás értéke ($R_M = 8,08 \cdot 10^{13} \text{ 1/m}$) három nagyságrenddel nagyobb volt, mert a nanoszűrő membrán pórusmérete kisebb, mint a mikroszűrő membráné, ezért nagyobb ellenállást fejt ki. A nagyobb nyomáson végzett sűrítésnél nagyobb volt a kialakuló gélréteg-, valamint a

membrán eltömődésének ellenállása, mivel nagyobb nyomáson több oldott anyag megy át a membrán pórusain, növelve ezzel a pórusok eltömődését (CASSANO et al. 2008).



47. ábra: Mikroszűrt feketeribiszke-lé XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítése során fellépő ellenállások a nyomás függvényében ($T=30\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=600\text{ L/h}$)



48. ábra: Mikroszűrt feketeribiszke-lé ACM2 fordított ozmózis membránon történő besűrítése során fellépő ellenállások a nyomás függvényében ($T=30\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=400\text{ L/h}$)

A 48. ábra a mikroszűrt feketeribiszke-lé fordított ozmózissal történő besűrítésekor tapasztalt ellenállásokat szemlélteti. A fordított ozmózis membrán pórusmérete kisebb, mint a nanoszűrő membráné, ezért a membránellenállás értéke nagyobb volt ($R_M = 17,3 \cdot 10^{13}\text{ 1/m}$). A kisebb pórusmérettel magyarázható az is, hogy a fordított ozmózis membrán kisebb mértékben tömődött el, hisz kevesebb anyag jutott be a membrán pórusaiba. A nyomás vizsgálatok ugyanazt figyeltem meg, mint a nanoszűrés esetében: konstans membránellenállás mellett, az eltömődött

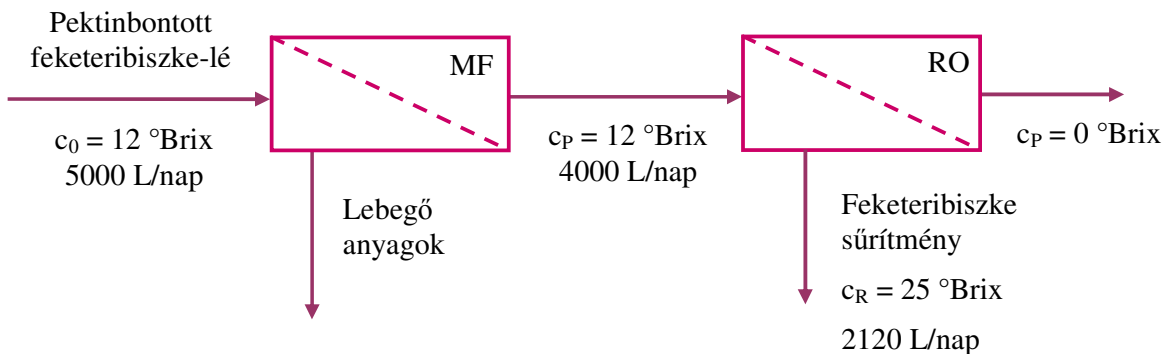
membránon mért vízfluxus adataiból számolt eltömődés ellenállása 50 bar nyomáson történt besűrítés esetén háromszorosa volt, mint 30 bar nyomás alkalmazása esetén. A fordított ozmózis esetében is jelentős volt a membrán felületén kialakuló gélréteg ellenállása.

A nanoszűrés alkalmazása feketeribiszke-lé besűrítésére nem célszerű, mert a nanoszűrő membrán kisebb mértékben tartja vissza az értékes komponenseket, mint a fordított ozmózis membrán, ahogy a 37. ábra is mutatja. A feketeribiszke-lé mikroszűréssel történő tükrösítése után fordított ozmózissal történő besűrítés az alkalmas módszer. Az erre vonatkozó matematikai modellezés eredményeit a 12. táblázatban foglaltam össze. A számított ozmózisnyomásnál a mérési hőmérséklettel, 30 °C-kal számoltam.

12. táblázat: A mikroszűrt feketeribiszke-lé fordított besűrítésének modellezési eredményei

	Fordított ozmózis ACM2 membránon
Kiindulási koncentráció (°Brix)	13,7
Kiindulási koncentráció (kmol/m ³)	0,7611
Számított ozmózisnyomás (bar)	19,1735
Mért ozmózisnyomás (bar)	19,3
Permeabilitási együttható [L/(m ² hbar)]	0,7867

5.1.8. Feketeribiszke-lé kétlépcsős kezelésének költségbecslése üzemi berendezésre



49. ábra: Kapcsolt folyamat feketeribiszke-sűrítmény gyártására

Az előszűrések közül a mikroszűrés bizonyult megfelelőnek a feketeribiszke-lé tükrösítésére. A besűrítés első lépéseként fordított ozmózis alkalmazása ajánlott, ami jobban visszatartja az értékes komponenseket a gyümölcslemben. A költségbecslést éppen ezért erre a kapcsolt rendszerre (49. ábra) készítettem el.

Egy 20 hektáros termőterületre végeztem el a feldolgozó üzem méretezését. Ha hektáronként 80 mázsa fekete ribiszke terem, egy évben ez összesen 1600 mázsa fekete ribiszkét jelent. Préselésnél 1 kg fekete ribiszkéből 0,7 liter lé nyerhető pektinbontó enzim alkalmazásával, ez összesen 112 ezer liter feketeribiszke-levet jelent évente. Figyelembe véve, hogy a fekete ribiszke gyorsan romlik, napi 5000 liter feldolgozásával 23 nap alatt (napi 8 óra) elvégezhető a besűrítése.

A szükséges membránfelület meghatározásához a következő egyenletet használtam:

$$A_m = \frac{J_{\text{napi}}}{J \cdot Y} \quad (38)$$

ahol J_{napi} – a feldolgozandó feketeribiszke-lé mennyisége (L/nap)

J – a feketeribiszke-lé átlagos szűrletfluxusa az adott membránon ($\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)

Y – feketeribiszke-lé szűrlet kihozatal (%)

Mikroszűrésnél napi 5000 liter feketeribiszke-lé feldolgozásához, a laboratóriumi kísérletek alapján 80 %-os szűrletkihozattal és 200 $\text{L}/(\text{m}^2\text{h})$ szűrletfluxust feltételezve a szükséges membránfelület 4,12 m^2 . Egy 2,2 m^2 szűrőfelületű Schumasiv típusú mikroszűrő membránból 2 db-ra van szükség (4,4 m^2). Az üzemeltetési paraméterek megegyeznek a laboratóriumban alkalmazott értékekkel: a transzmembrán-nyomáskülönbség 4 bar, a hőmérséklet 30 °C.

Fordított ozmózzal történő besűrítés üzemeltetési paraméterei szintén legyenek azonosak a laboratóriumban alkalmazottakkal, vagyis a transzmembrán-nyomáskülönbség legyen 50 bar, a hőmérséklet 30 °C. A mikroszűrő berendezésről naponta 4000 liter előszűrt feketeribiszke-lé érkezik a fordított ozmózis berendezésre. A laboratóriumi kísérletek alapján becsült fluxussal (10 $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), és 53 %-os kihozattal számolva 94,34 m^2 membránfelületre van szükség. 7,1 m^2 szűrőfelületű membránból tehát 14 db szükséges (99,4 m^2).

13. táblázat: Méretnövelési adatok

Paraméterek	Mikroszűrés		Fordított ozmózis	
	Laboratóriumi berendezés	Üzemi méretű berendezés	Laboratóriumi berendezés	Üzemi méretű berendezés
Alkalmazott nyomás (bar)	4	4	50	50
Alkalmazott recirkulációs Re szám	3260	3260	1220	1220
Térfogatáram (L/h)	500	250000	400	200000
Alkalmazott hőmérséklet (°C)	30	30	30	30
Kiindulási koncentráció (ref%)	12	12	13,5	12
Elérendő koncentráció (ref%)	12	12	25	25
A permeátum fluxusa (L/(m ² h))	228	200	10,91	10
Szűrendő/ besűrítendő anyag mennyisége (L/nap)	10	5000	8	4000
Számított membránfelület (m ²)	-	4,12	-	94,34
Tényleges membránfelület (m ²)	0,125	2 db 2,2 m ² 4,4 m ²	0,18	14 db 7,1 m ² 99,4 m ²

A 13. táblázatban a „Laboratóriumi berendezés” oszlopban a saját mérési adataim, az „Üzemi méretű berendezés” oszlopban az üzemi megvalósítás tervezett adatai szerepelnek. Ez utóbbira végeztem el a gazdaságossági számítást, a következő módszer szerint:

Egyszerűsített, mérnöki költségbecslés számítására alkalmazott összköltségfüggvényben az összköltségnek két fő összetevője van: a beruházási költség (BK) és az üzemeltetési költség (UK), melyeket Ft/év dimenzióban határoztam meg. A beruházási költség általában egyszeri kiadás, de számolnunk kell a berendezések amortizációjával. Az összes költség éves szinten a következő egyenlettel írható le:

$$OK = \Sigma BK + \Sigma UK \quad (39)$$

ahol OK az összes költség [Ft/év]

ΣBK összes beruházási költség [Ft/év]

ΣUK összes üzemeltetési költség [Ft/év]

A beruházási költségek elsődleges része a membránmodul beszerzési költsége, ami tartalmazza a szükséges szivattyúkat, a membránt valamint a modulházat. A mikroszűrő membránra a Hidrofilt Kft. cég által kiadott árajánlat alapján vettem a membrán négyzetméterenkénti beépítési

árát, mely 22000 Ft/m² volt, fordított ozmózis membrán esetén a Dow cég ajánlata alapján 125800 Ft/m² értékkel számoltam. Ezek az értékek már tartalmazzák a fenti kiegészítő tételeket is. A membránok amortizációja 2,5 év. Az így kialakult membrán beruházási költség:

$$BK_{\text{mem}} = \dot{A}_{\text{mem}} \cdot A_{\text{m}} \cdot \frac{1}{\Theta_{\text{m}}} \quad (40)$$

ahol BK_{mem} a membrán beruházási költsége [Ft/év]

\dot{A}_{mem} a membrán egységára [Ft/m²]

A_{m} szükséges membránfelület [m²]

Θ_{m} a membrán amortizációja [év] = 2,5 év

A következő felmerülő beruházási költség a tartály telepítése. Az Agrometal Kft. (2008) ajánlata alapján adtam meg a m³-enkénti egységárat, ami telepítési díj nélkül 110 000 Ft/m³, telepítéssel együtt 200 000 Ft/m³. Az összeg az anyagköltségen kívül tartalmazza a szerelvények, a mosófej és anyagigazgatási költségeket is. A napi besűrítendő mennyiség határozza meg a szükséges tartály térfogatát. A mikroszűréshez 5000 literes, a fordított ozmózishoz 4000 literes tartályt választottam. A tartály amortizációs ideje 30 év az Agrometal Kft. ajánlata alapján.

$$BK_{\text{tart}} = \dot{A}_{\text{tart}} \cdot V_{\text{napi}} \cdot \frac{1}{\Theta_{\text{t}}} \quad (41)$$

ahol BK_{tart} a tartály telepítési költsége [Ft/év]

\dot{A}_{tart} a tartály egységára [Ft/m³]

V_{napi} a napi besűrítendő mennyiség [m³]

Θ_{t} a tartály amortizációja [év]

A következő költségtag a hőcserélő beruházási költsége:

$$BK_{\text{hcs}} = (n_{\text{lemez}} \cdot \dot{A}_{\text{lemez}} + 2 \cdot \dot{A}_{\text{véglemez}}) \cdot \frac{1}{\Theta_{\text{hcs}}} \quad (42)$$

ahol BK_{hcs} a hőcserélő beruházási költsége [Ft/év]

n_{lemez} a hőcserélő lemez darabszáma [-]

\dot{A}_{lemez} egy darab lemez ára [Ft]

$\dot{A}_{\text{véglemez}}$ egy darab zárólemez ára [Ft]

Θ_{hcs} a hőcserélő amortizációja [év] = 30 év

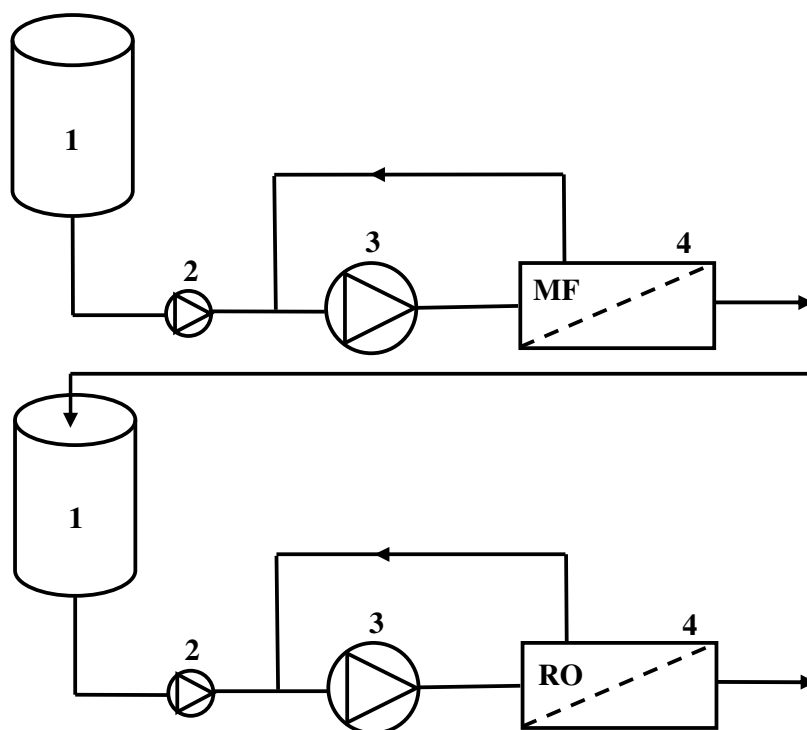
A lemezes hőcserélő felületét és lapszámát a következő módszerrel határoztam meg: a hőáram számolható a tömegáram, fajhő és hőmérsékletkülönbség szorzatából. A feketeribiszke-lé sűrűsége 1050 kg/m^3 , fajhőjét irodalmi adatok alapján $3,8 \text{ kJ/(kg}^\circ\text{C)}$ -nak vettem. A tömegáram számítható a sűrűség és térfogatáram szorzatából, mely mikroszűrés esetén $72,92 \text{ kg/s}$, fordított ozmózis esetén $58,33 \text{ kg/s}$. Labormérésekre alapozva feltételezem, hogy a rendszerben a feketeribiszke-lé hőmérséklete a folyamat során 5°C -ot változhat, a hűtőközeg 4°C -ról kb. 10°C -ra melegszik. Így a logaritmikus hőmérsékletkülönbség $25,5^\circ\text{C}$, a hőátbocsátási tényező értékét $1 \text{ kW/(m}^2\text{K)}$ -nek vettem (PERRY 1968). A szükséges hőcserélő felület mikroszűrés esetén $54,33 \text{ m}^2$, fordított ozmózis esetén $43,46 \text{ m}^2$. Az Alfarex TM20-BFN típusú lemezből mikroszűrés esetén 30 db, fordított ozmózishoz 24 db szükséges. A hőcserélő egyes részeinek (tömítés stb.) amortizációja 30 év az Agrometal Kft. ajánlata alapján. Egy lemez árát 20000 Ft -nak vettem, a zárólemez darabonkénti ára 100000 Ft .

A negyedik összetevő a szerelvények költsége, amely a beruházási költségek $1,5\%$ -át teszik ki. Az összes beruházási költség a következőképpen alakul:

$$\Sigma BK = BK_{\text{mem}} + BK_{\text{tart}} + BK_{\text{hcs}} + BK_{\text{sz}} \quad (43)$$

Az üzemeltetési költség két fő részből tevődik össze. A szivattyú és a hűtés költségeiből:

$$\Sigma UK = UK_{\text{sziv}} + UK_{\text{hutes}} \quad (44)$$



50. ábra: A tervezett rendszer (MF + RO) folyamatábrája

A rendszerbe két szivattyú beépítése szükséges (50. ábra): egy a recirkuláció (3) és egy a nyomáskülönbség (2) biztosítására. Így az üzemeltetési költség számításánál ezt a két részt kell figyelembe venni. A recirkuláció biztosításához szükséges szivattyú teljesítmény számolható a térfogatáram, az éves működési idő, a nyomásvesztés és a szivattyú hatásfok (60 %) reciprokának szorzatából. A nyomás biztosítására vonatkozó szivattyú teljesítménye a szivattyú hatásfok (60 %) reciprokának, a transzmembrán-nyomáskülönbségnek, a permeátum térfogatáramának valamint a működési idő szorzatából számítható. Mikroszűrésnél a nyomás biztosításához szükséges szivattyú teljesítmény sokkal kisebb, ~1 %-a a recirkuláltatáshoz szükséges teljesítménynek. Fordított ozmózisnál a nagyobb transzmembrán nyomáskülönbség miatt ez az érték ~10 %. A mikroszűrés recirkulációjának alapadatai és éves költsége: $Q_{rec}=250 \text{ m}^3/\text{h}$, a szivattyú által legyőzendő nyomáskülönbség 2 bar, a működési idő 184 h/év, a villamos energia egységára 43,51 Ft/kWh (ELMŰ). Ezt figyelembe véve mikroszűrésnél a szivattyúk éves üzemeltetési költsége 187174 Ft/év. A fordított ozmózis berendezésben $Q_{rec}=200 \text{ m}^3/\text{h}$, a fenti adatokkal a szivattyúk működtetésének éves költsége 163082 Ft/év.

A másik összetevő a hűtés energiaszükséglete. A hűtést végző lemezes hőcserélő a membrán előtt van beépítve a rendszerbe. Napi nyolc órás műszakot tervezve az évenkénti működési idő 184 óra.

$$UK_{hutes} = q \cdot \tau_{muk} \cdot \dot{A}_{vill} \quad (45)$$

ahol UK_{hutes} a hűtés költsége [Ft/év]

q a leadott hőáram [kW]

τ_{muk} működési idő [h/év]

\dot{A}_{vill} villamos energia egységára [Ft/(kWh)]

A 14. táblázatban foglaltam össze a tervezett üzem beruházási-, üzemeltetési- és összköltségeit. A beruházási költségek közül a legnagyobb tétel a membrán költsége, ami egyszeri kiadás. Az üzemeltetési költségek nagy részét a hűtés energiaigénye teszi ki.

Egy liter feketeribiszke-lé mikroszűréssel történő tükrösítése és fordított ozmózissal történő besűrítése 227 forintba kerül, amiből kb. 4,2 dl félsűrítmény készíthető. Egy liter félsűrítmény előállítási költsége 540 Ft. Az üzemben a kétlépcsős membránsűrítéssel a 12 °Brix koncentrációjú pektinbontott nyers léből 25-30 °Brix koncentrációjú terméket kaphatunk, mely +4 °C-on eltartható. A membrándsztillációval illetve ozmotikus desztillációval végzett végsűrítés további költséget jelent, ezekkel a műveletekkel dolgozatomban nem foglalkozom.

14. táblázat: Feketeribiszke-lé sűrítés felmerülő költségei (kerekített adatokkal)

	Mikroszűrés	Fordított ozmózis
BK _{mem} [eFt/év]	38,8	5002
BK _{tart} [eFt/év]	18,4	14,7
BK _{hcs} [eFt/év]	26,7	22,7
BK _{sz} [eFt/év]	1,26	7,56
ΣBK [eFt/év]	85	5047
UK _{sziv} [eFt/év]	187	163
UK _{hűtés} [eFt/év]	11090	8880
ΣUK [eFt/év]	11277	9043
OK [eFt/év]	11362	14090
Összesen	227 Ft/L nyers lé	

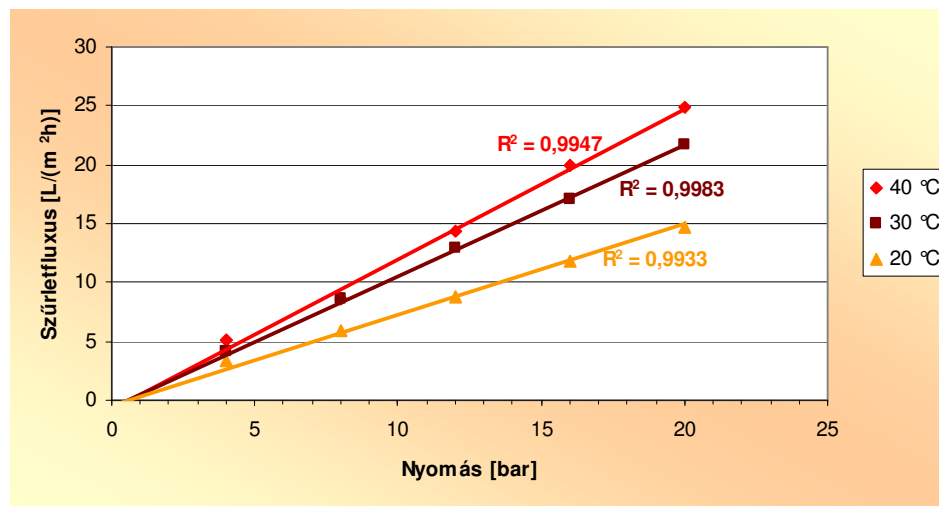
5.2. Vörösborsűrítés eredményei

A disszertációm második részében a vörösborsűrítési kísérletekkel foglalkozom. Munkám célja egy olyan borsűrítmény előállítása volt, melyben az értékes anyagok, mint például a cisz- és transz-rezveratrol, vagy antocianinok koncentrációja magas legyen, melyek számos jótékony hatást fejtenek ki az emberi szervezetben. Emellett az volt a célom, hogy az alkohol is átmenjen a membránon a vízzel együtt, hogy a sűrítmény alkoholtartalma megegyezzen a boréval. Az így előállított borsűrítményt visszahígítva eredeti térfogatára, csökkentett alkoholtartalmú ital készíthető, melyet idős, beteg emberek is fogyaszthatnak. Az irodalomban nem találtam borsűrítésre vonatkozó adatokat a membránokról. KISS (2006) doktori értekezésében végzett kísérleteket fordított ozmózissal, de az alacsony fluxus értékek és az alkohol nagyobb mértékű visszatartása miatt nem ajánlja. Ezért kísérleteimhez egy Trisep gyártmányú XN45 nanoszűrő membránt választottam.

5.2.1. Szűrési lefutások

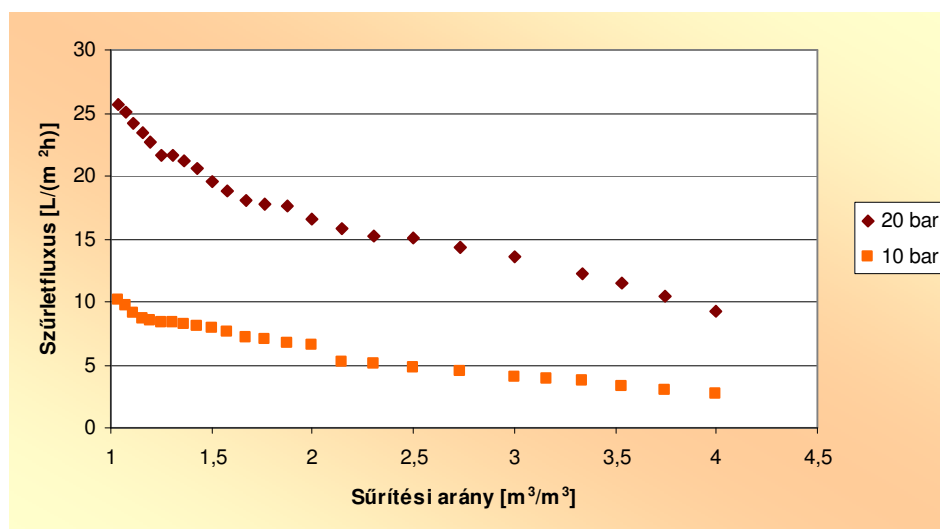
A besűrítési kísérleteket a 2² teljes faktoros kísérletterv alapján végeztem 2005-ös évjáratú Egri Cuvée-vel. Ez 7 mérést jelentett a vizsgált nanoszűrő membránon: 4 mérés a szélső helyeken, és 3 mérés a középponti helyen.

Az 51. ábrán a besűrités kezdetén mért szűrletfluxusok láthatók a nyomás függvényében. A Hagen-Poiseuille transzport modell értelmében a szűrletfluxus egyenesen arányos az alkalmazott nyomáskülönbséggel, és fordítottan arányos a viszkozitással. Mivel a viszkozitás csökken magasabb hőmérsékleten, a hőmérséklet növelésével magasabb szűrletfluxus mérhető (CHERYAN 1998). A diagramon jól látszik a hőmérséklet hatása, 20 bar nyomáson 20 °C-on 14,2 L/(m²h) szűrletfluxust, míg 40 °C-on 26,3 L/(m²h) szűrletfluxust értem el. A nyomás hatása is egyértelműen látszik az ábrán, a szűrletfluxus értéke közel ötszörösére emelkedett a nyomás 4 bar értékéről 20 bar értékre történő növelése során mindhárom vizsgált hőmérséklet esetében. A diagramról leolvasható a vörösbors ozmózisnyomása is, ahol a szűrletfluxus egyenesek elmetszik az abszcissa tengelyt. Ennek értéke 0,7 bar.



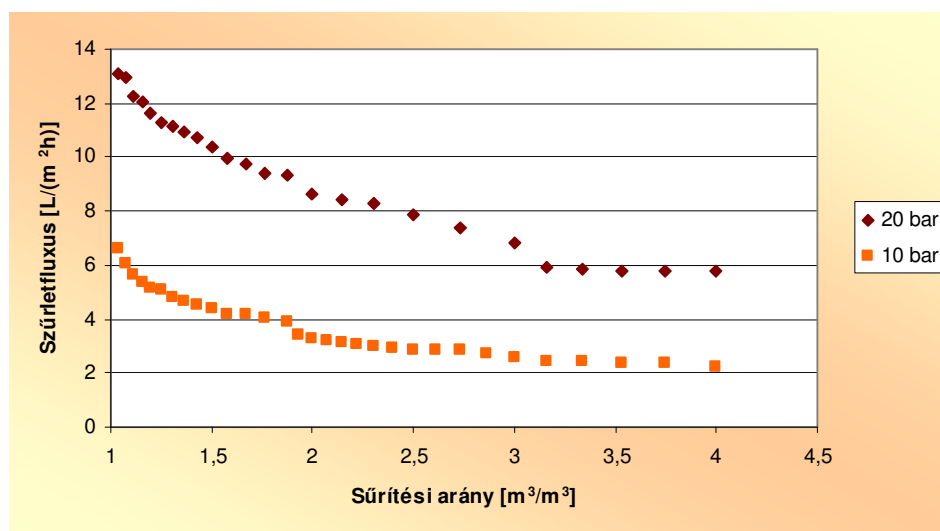
51. ábra: A hőmérséklet hatása a vörösbors besűrités előtt mért szűrletfluxusokra ($Q_{rec}=600$ L/h)

Az 52. és 53. ábra a besűrités során tapasztalt szűrletfluxus lefutásokat tartalmazza a sűrítési arány függvényében különböző nyomásokon. A 40 °C-on végzett besűritésnél a nyomás 10 bar-ról 20 bar-ra történő emelése során másfélszer nagyobb szűrletfluxust tapasztaltam a besűrités kezdetén. A koncentráció végére az eltérés háromszorosra növekedett.



52. ábra: A nyomás hatása a vörösbor szűrletfluxusára XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítés során ($T=40\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=600\text{ L/h}$)

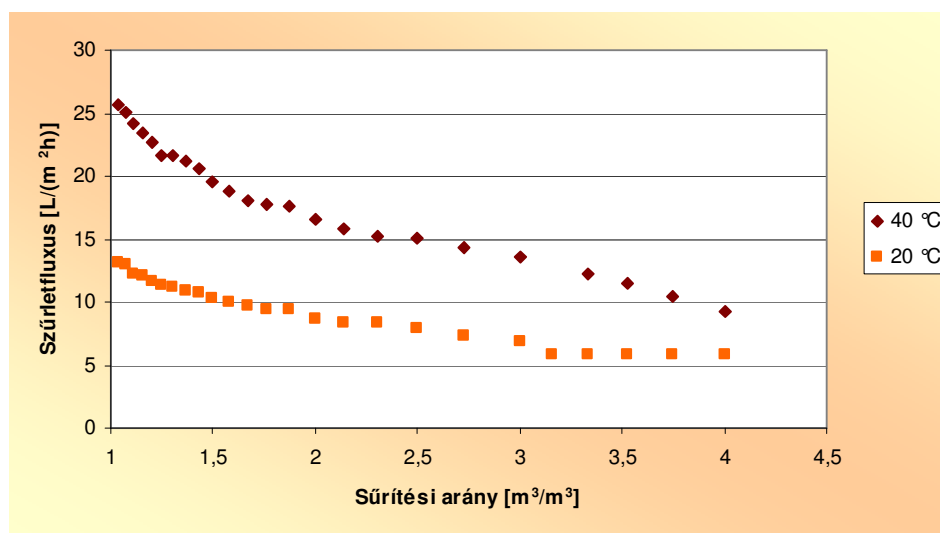
A 20 °C -on végzett mérés során 10 bar-ral nagyobb nyomás alkalmazása a duplájára növelte a kiindulási szűrletfluxus értékét. A besűrítés végén több mint két és félszeres volt az eltérés. Mindkét hőmérsékleten azt tapasztaltam, hogy a 10 bar-on végzett besűrítés esetén a szűrletfluxus a 2-es sűrítési arány elérése után nagyon lelassult, egyes esetekben állandósult. A besűrítések időbeli lefolyásának vizsgálata szerint a magasabb nyomáson végzett mérések során azonos sűrítési arány ($f=4$) eléréséhez szükséges besűrítési idő 55-65 %-kal csökkent.



53. ábra: A nyomás hatása a vörösbor szűrletfluxusára XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítés során ($T=20\text{ °C}$, $Q_{\text{rec}}=600\text{ L/h}$)

Mindkét diagramon (52. és 53. ábra) megfigyelhető, hogy a sűrítési arány növekedésével a szűrletfluxus értéke folyamatosan csökken. Ez a koncentráció-polarizációval és eltömődéssel magyarázható. Az előbbi oka, hogy a visszatartott molekulák koncentrációja megnő a membrán felületén. Ez növeli az ozmózisnyomás értékét, ezért csökkenni fog a folyamat hajtóereje, aminek következtében csökken a szűrletfluxus.

Az 54. ábrán a hőmérséklet hatását mutatom be a szűrletfluxusra a besűrítés során. A hőmérséklet 20 °C-ról 40 °C-ra való emelése a szűrletfluxus értékét megduplázta (pl. a kezdeti érték 13 L/(m²h)-ról 26 L/(m²h)-ra emelkedett), ami elsősorban a viszkozitás csökkenésének tulajdonítható. A magasabb hőmérsékleten végzett sűrítésnek az előnye, hogy a 4-es sűrítési arány eléréséhez szükséges idő 11 órától 6 órára csökkent. Alkalmazásának hátránya, hogy magasabb hőmérsékleten aromavesztéssel kell számolnunk (VARMING et al. 2004). A magasabb hőmérséklet az áramlási viszonyokat is befolyásolja, növeli a turbulenciát és az áramlási sebességet, így az eltömődést okozó anyagok könnyebben eltávolíthatók.

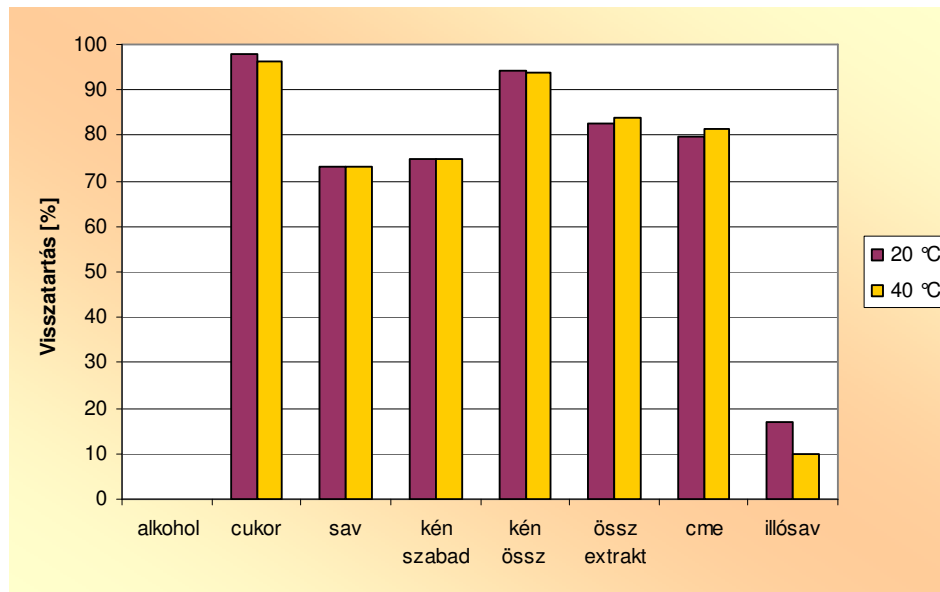


54. ábra: A hőmérséklet hatása a vörösbor szűrletfluxusára XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítés során ($p=20$ bar, $Q_{\text{rec}}=600$ L/h)

5.2.2. Értékes komponensek visszatartásai

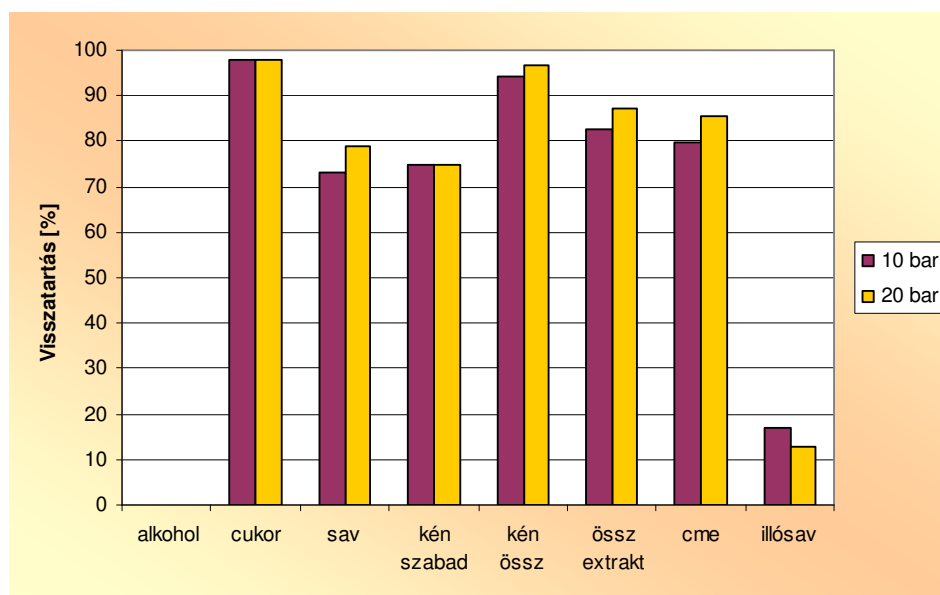
Az 55. és 56. ábrán az alkalmazott XN45 nanoszűrő membrán alkohol, cukor, sav, szabad és összes kénessav, összes és cukormentes extrakt (cme), illósav összetevőkre a (3) egyenlet alapján számított visszatartásait ábrázoltam. A hőmérséklet változtatása a visszatartást alig befolyásolta. Az 55. ábrán azonos nyomáson (10 bar), különböző hőmérsékleten végzett besűrítésnél mért

visszatartásokat ábrázoltam. Az alkoholt a nanoszűrő membrán egyáltalán nem tartotta vissza, így a permeátumba került át az oldószerral (vízzel) együtt. Az illósav visszatartásában mutatkozott különbség a hőmérséklet függvényében. Mivel könnyen illó komponensekről van szó, a magasabb hőmérséklet alkalmazása (40 °C) már veszteséget okoz a mennyiségükben. A többi vizsgált komponens visszatartásában nem volt jelentős különbség. A magasabb nyomáson végzett besűrítéseknel is hasonló tendenciát tapasztaltam.

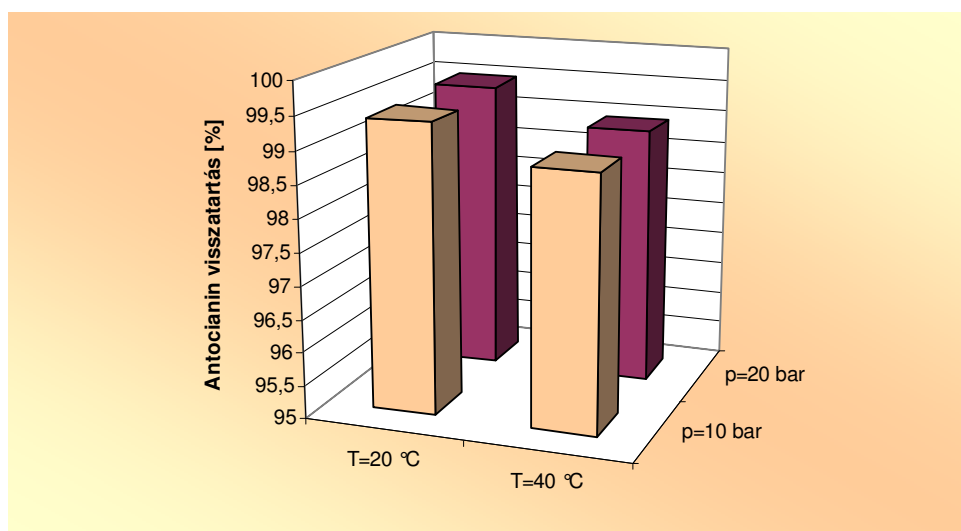


55. ábra: Az XN45 nanoszűrő membrán visszatartásai a vizsgált összetevőkre különböző hőmérsékleteken (p=10 bar)

Az 56. ábrán a 20 °C-on végzett besűrítéseknel mért visszatartásokat ábrázoltam. Az alkohol esetében mindkét nyomáson ugyanazt tapasztaltam, hogy a membrán egyáltalán nem tartja vissza, a membrán mindkét oldalán ugyanannyi volt az alkohol koncentráció. A cukor és szabad kénessav visszatartását a nyomás növelése nem befolyásolta. Az összes sav, összes kénessav, összes extrakt és cukormentes extrakt (cme) visszatartás értékei jobbak lettek magasabb nyomáson. Ez a jelenség a koncentráció polarizációval magyarázható: a membrán felületén megnő az oldott molekulák koncentrációja, ami egy diffúziós visszafelé áramlást eredményez, ez csökkenti az oldott részecskék konvekciós áramát a membrán felé. Nagyobb nyomáson nagyobb lesz ez a diffúziós ellenáramlás, emiatt csökken az oldott anyag koncentrációja a permeátumban, ami a visszatartást növeli (RAUTENBACH 1997). Az illósav visszatartása alacsony volt, sem a hőmérséklet, sem a nyomás változtatása nem befolyásolta jelentősen. Összességében elmondható, hogy a magasabb nyomáson végzett sűrítés kedvező, hisz a komponensek visszatartása általában jobb volt.



56. ábra: Az XN45 nanoszűrő membrán visszatartásai a vizsgált összetevőkre különböző nyomásokon ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$)



57. ábra: Az XN45 nanoszűrő membrán antocianin visszatartása a hőmérséklet és nyomás függvényében vörösbor besűrítése során

Az 57. ábrán az antocianinok visszatartását mutatom be a műveleti paraméterek függvényében. Azonos hőmérséklet mellett az alkalmazott nyomás növelése (10 bar-ról 20 bar-ra) nem befolyásolta a visszatartás értékeit. Viszont mind a kisebb, mind a nagyobb nyomás esetén az alacsonyabb hőmérséklet alkalmazása mellett tapasztaltam magasabb visszatartást, ami két dologgal is magyarázható. Egyrészt a magasabb hőmérséklet növelheti a diffúziót, vagyis az antocianin molekulák nagyobb mértékben diffundálnak át a membránon. Másrészt magasabb hőmérsékleten a

membrán megduzzadhat, ami a pórusok kitágulását eredményezheti (DARNOKO et al. 2006). Minden kísérletnél 97 % fölötti értéket kaptam a visszatartása, ami nagyon jónak mondható, vagyis a membrán majdnem teljes mértékben visszatartotta ezeket az élettanilag fontos komponenseket.

5.2.3. Regressziós összefüggések

A 2^2 típusú teljes faktoros kísérletterv lehetővé teszi a beállított műveleti paraméterek hatásainak vizsgálatát különböző jellemzőkre. A következő jellemzők vizsgálatát tűztem ki célul: transz-rezveratrol visszatartása, összes rezveratrol visszatartása, antocianin visszatartása és a 2,3 sűrítési arányhoz tartozó szűrletfluxus értékek, mely megegyezik a szűrési görbe integrálátlagával.

A modellek felállításához az egyes beállított környezeti paraméterekhez hozzá kellett rendelni a lefutási görbék alapján a szűrletfluxus és a visszatartások értékeit, amelyeket a 15. táblázatban foglaltam össze.

15. táblázat: A borsűrítési kísérletek során mért lefutások jellemző értékei

Kísérlet száma	Mérési paraméterek		Mért jellemzők			
	T (°C)	P (bar)	Transz-rezveratrol visszatartása (%)	Összes rezveratrol visszatartása (%)	Antocianin visszatartása (%)	Szűrlet-fluxus (f=2,3) (L/(m ² h))
1	20	10	67,78	77,72	99,39	2,97
2	40	10	47,10	48,80	98,87	5,09
3	20	20	68,93	75,48	99,48	8,88
4	40	20	51,07	59,30	98,95	15,18
5	30	15	60,39	69,91	99,37	8,28
6	30	15	63,06	71,98	99,60	7,95
7	30	15	67,26	68,32	99,61	8,72

A kísérlettervből kiindulva lehet felállítani egy regressziós egyenletet, mely a következő általános alakú:

$$Z = \beta_0 + \beta_1 \cdot T + \beta_2 \cdot P + \beta_{12} \cdot T \cdot P \quad (46)$$

ahol Z a célparaméterek (transz-rezveratrol visszatartás, vagy összes rezveratrol visszatartás, vagy antocianin visszatartás, vagy átlagos szűrletfluxus)

β_0 a bevezetett regressziós konstans

β_1 és β_2 a beállított paraméterek együtthatói

β_{12} az interakciós tag együtthatója

P_n nyomás normált értéke

T_n hőmérséklet normált értéke

A regressziós együtthatókat a Design Expert matematikai-statisztikai program segítségével határoztam meg. A becsült regressziós együtthatók értékei és szignifikancia próbája látható a 16. táblázatban.

16. táblázat: Regressziós együtthatók szignifikancia próbája

Választott változók	Együtthatók	Együttható becsült értéke	F-érték	p
Transz-rezveratrol visszatartás	β_1 - hőmérséklet	-9,635	30,96	0,0308
	β_2 - nyomás	1,28	0,55	0,5368
	β_{12}	0,71	0,17	0,7234
Összes rezveratrol visszatartás	β_1 - hőmérséklet	-11,275	150,98	0,0066
	β_2 - nyomás	2,065	5,06	0,1533
	β_{12}	3,185	12,05	0,0739
Antocianin visszatartás	β_1 - hőmérséklet	-0,2625	14,95	0,0607
	β_2 - nyomás	0,0425	0,3920	0,6021
	β_{12}	0,0009	0,0014	0,9905
Szűrletfluxus (f=2,3)	β_1 -hőmérséklet	2,105	118,77	0,0083
	β_2 -nyomás	4	428,86	0,0023
	β_{12}	1,045	29,27	0,0325

A p érték segítségével eldönthető, melyik együtthatónak van szignifikáns hatása. Minél kisebb az értéke, annál jelentősebb a hatás. Az interakciós hatások nem minden esetben bizonyultak jelentősnek ($p > 0,05$). A 2,3 sűrítési arányhoz tartozó szűrletfluxus értékeit vizsgálva megállapítható, hogy a nyomásnak volt a legnagyobb hatása. Összehasonlítva az 53. és 54. ábrát megfigyelhető, hogy a nyomás nagyobb mértékben befolyásolja a szűrletfluxus értékeket, mint a hőmérséklet.

A felállított modell szerint az antocianin és rezveratrol visszatartások alakulására a hőmérsékletnek nagyobb hatása volt, mint a nyomásnak. Az 57. ábrán összevethető a hőmérséklet

és nyomás hatása az antocianinok visszatartására, miszerint a hőmérséklet valóban nagyobb mértékben befolyásolta a visszatartásokat, mint a nyomás.

A regressziós egyenletek a független változók kódolt szintjei ($-1 < T < +1$ és $-1 < P < +1$) szerint a következők:

$$\text{Transz-rezveratrol visszatartás (\%)} = 58,72 - 9,635 \cdot T + 1,28 \cdot P$$

$$\text{Összes rezveratrol visszatartás (\%)} = 65,325 - 11,275 \cdot T + 2,065 \cdot P + 3,185 \cdot T \cdot P$$

$$\text{Antocianin visszatartás (\%)} = 99,1725 - 0,2625 \cdot T + 0,0425 \cdot P$$

$$\text{Szűrletfluxus (f=2,3) [L/(m}^2\text{h)]} = 8,03 + 2,105 \cdot T + 4 \cdot P + 1,045 \cdot T \cdot P$$

Az egyenletek a vizsgált változók dimenziójában a következők:

$$\text{Transz-rezveratrol visszatartás (\%)} = 83,785 - 0,9635 \cdot T + 0,256 \cdot P$$

$$\text{Összes rezveratrol visszatartás (\%)} = 121,62 - 2,083 \cdot T - 1,498 \cdot P + 0,0637 \cdot T \cdot P$$

$$\text{Antocianin visszatartás (\%)} = 99,8325 - 0,02625 \cdot T + 0,0085 \cdot P$$

$$\text{Szűrletfluxus (f=2,3) [L/(m}^2\text{h)]} = -0,88 - 0,103 \cdot T + 0,173 \cdot P + 0,0209 \cdot T \cdot P$$

ahol T a hőmérséklet ($20 < T < 40$ °C) és P a nyomás ($10 < P < 20$ bar).

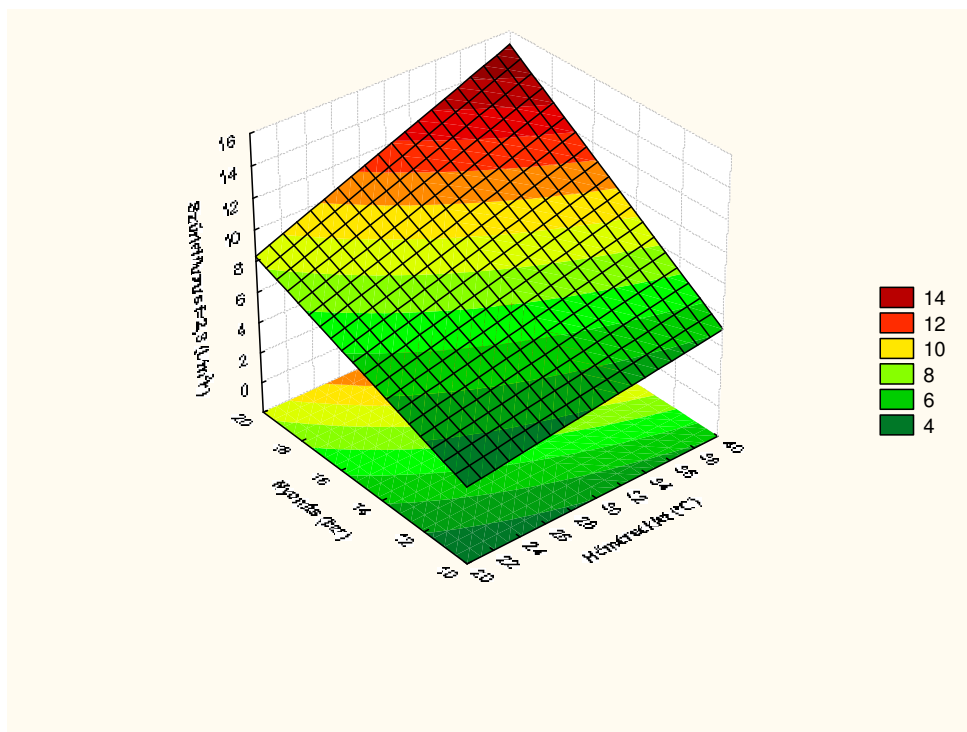
A modellek adekvátságának ellenőrzésére szintén statisztikai vizsgálatot végeztem, meghatározva a determinációs együtthatót, a modell pontosságát, és a variancia együtthatót, amelyeket a 17. táblázatban foglaltam össze.

17. táblázat: A modell megfelelőségét ellenőrző statisztikai adatok

	Választott változók			
	Transz-rezveratrol visszatartás	Összes rezveratrol visszatartás	Antocianin visszatartás	Szűrletfluxus (f=2,3)
p érték	0,0163	0,0176	0,0391	0,0052
R ²	0,9357	0,9882	0,8849	0,9965
modell pontossága	9,818	18,648	7,881	37,398
variancia együttható	4,84	2,72	0,11	4,79

A varianciaanalízis szerint a modellek minden változó esetében szignifikánsak ($p < 0,05$) voltak. Az illesztés pontosságát a determinációs együtthatók (R²) értéke mutatja, amik igen jó

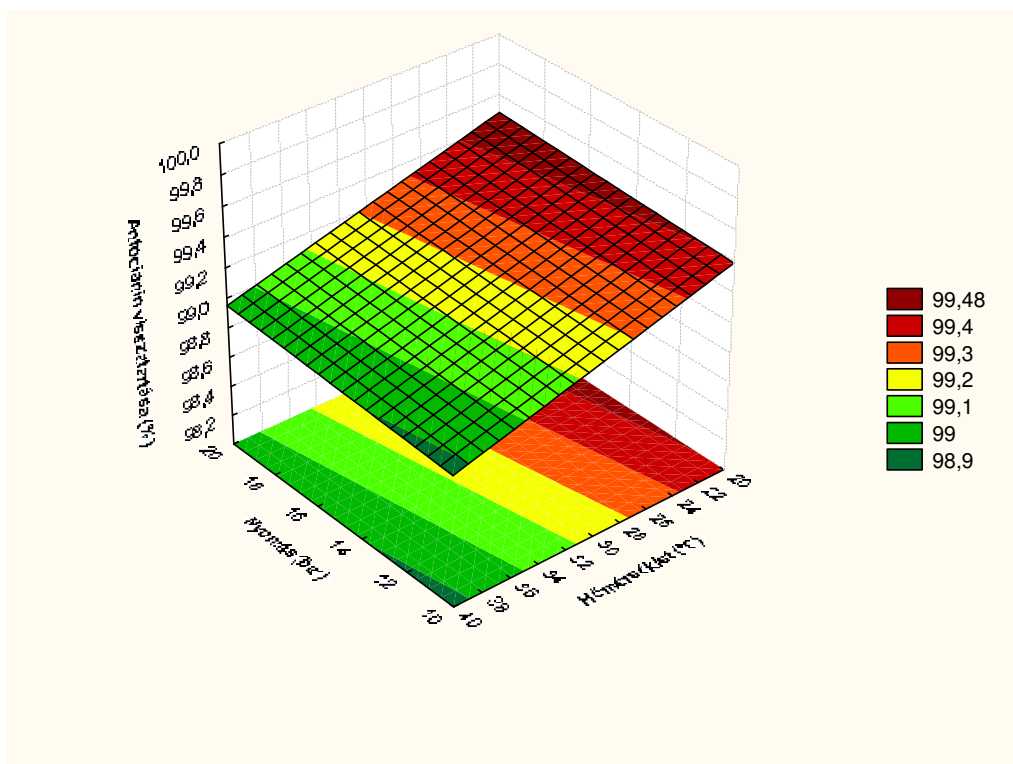
illesztésre utalnak. A modell megfelelőségének igazolásánál a nullhipotézis szerint a becsült állandó várható értéke megegyezik a középponti mérések várható értékével. A centrumban végzett mérések átlagának eltérését vizsgálja a mérési adatokra illesztett lineáris modell β_0 értékétől. Ha az eltérés nagyobb, mint 4 akkor a modell adekvát, vagyis az illesztett felület valóban lineáris, nincs szükség másodfokú tagra. A modell megfelelőségét továbbá igazoló statisztikai táblázatok és diagramok a 3. sz. mellékletben találhatók. A variancia együttható a kísérleti pontok szórását mutatja a tervezett modell szerint. Általános szabály, hogy nem lehet nagyobb, mint 10 %. A 17. táblázat adataiból is látszik, hogy minden esetben kisebb, mint 10%.



58. ábra: A hőmérséklet és nyomás hatása az integrál átlag fluxusokra ($f=2,3$) vörösbor XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítése során

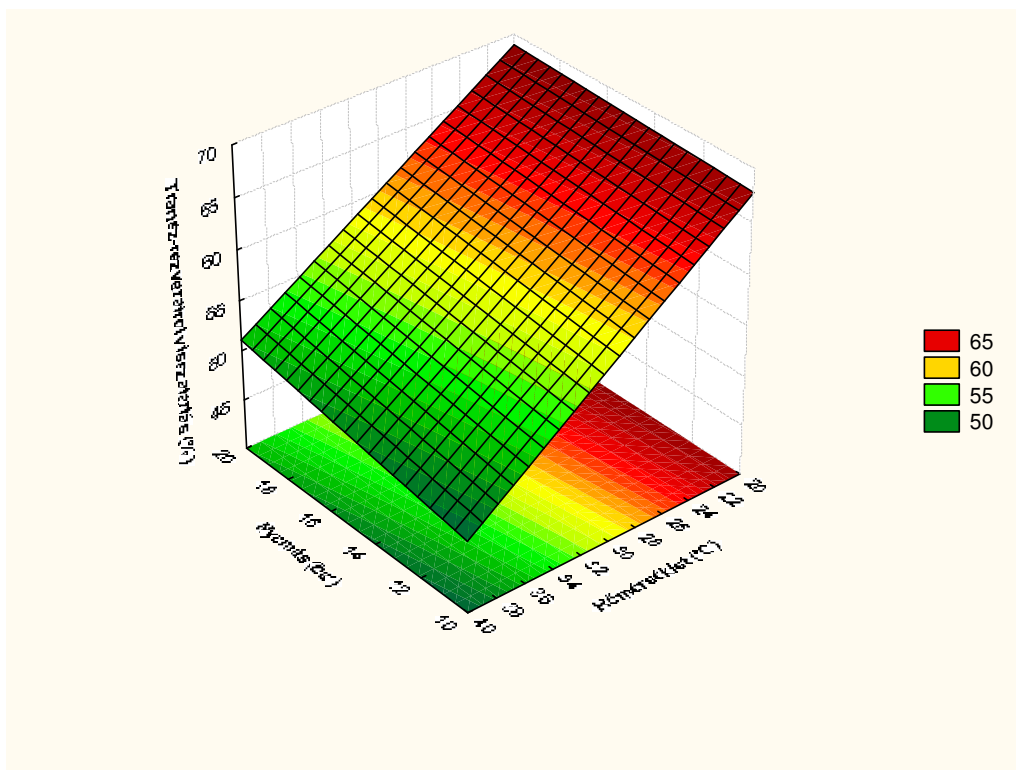
Az 58. ábrán a nyomás és hőmérséklet együttes hatása látható a szűrletfluxusra. Mind a hőmérséklet, mind a nyomás hatása szignifikánsnak bizonyult ($p < 0,05$) a statisztikai vizsgálat szerint. A két faktor kölcsönhatása sem hanyagolható el, szintén szignifikáns hatása van a szűrletfluxusra, ami abból is látszik, hogy a felület csavarodott. Maximális szűrletfluxus értéket a legmagasabb nyomáson és hőmérsékleten tapasztaltam. A hőmérséklet és nyomás csökkentésével, csökkentek a szűrletfluxus értékei is.

Az antocianinok visszatartása nagyon jó volt, a mérések során 98,8 – 99,6 % között változott. A visszatartást a hőmérséklet növelése csökkentette, viszont az alkalmazott nyomástól szinte független volt (59. ábra). A permeátumban mérhető antocianin tartalom lineárisan növekedett 3 mg/L (20 °C) értékről 6 mg/L-re (40 °C). Ez azzal magyarázható, hogy magasabb hőmérsékleten nagyobb lesz a diffuzivitás, az antocianinok nagyobb mennyiségben diffundálnak át a membránon, illetve magasabb hőmérsékleten kitágulhatnak a membrán pórusai, több anyagot engedve át.

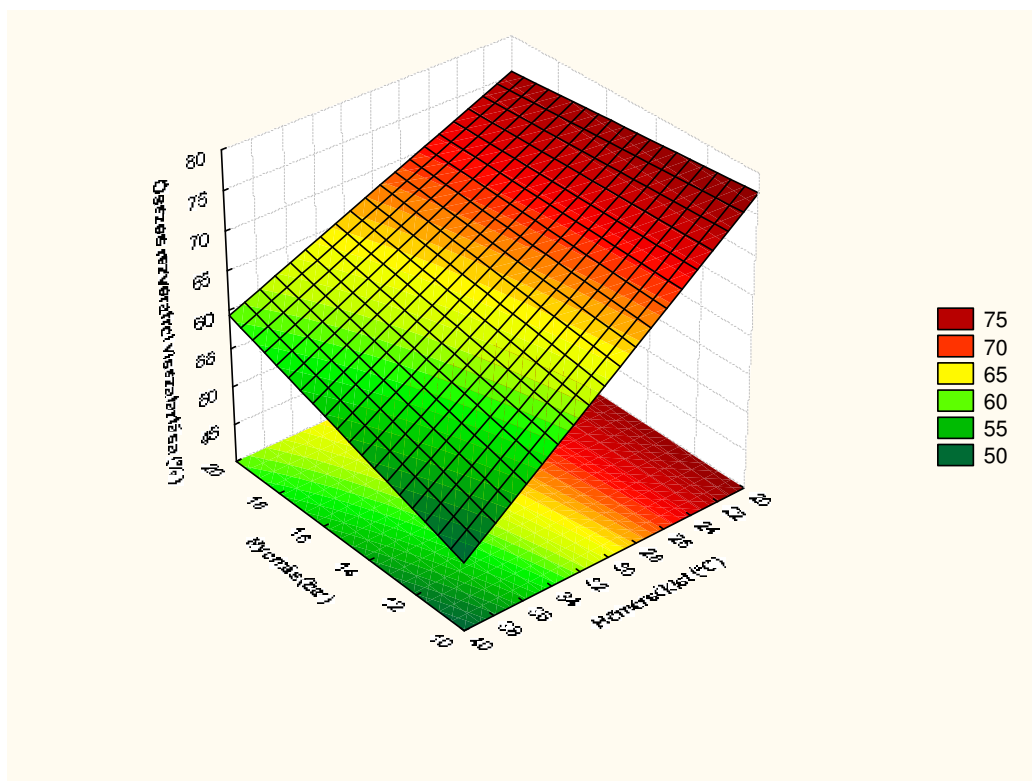


59. ábra: A hőmérséklet és nyomás hatása az antocianin visszatartására vörösbor XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítése során

A transz-rezveratrol visszatartására az alkalmazott nyomásnak nem volt jelentős hatása, viszont a hőmérséklet növelése a visszatartás csökkenését eredményezte (60. ábra). A hőmérséklet 20 °C-ról 40 °C-ra való emelése a visszatartásban 30 %-os csökkenést idézett elő. A transz-rezveratrol visszatartása szempontjából az alacsonyabb hőmérséklet alkalmazása az előnyösebb.



60. ábra: A hőmérséklet és nyomás hatása a transz-rezveratrol vissztartására vörösbor XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítése során



61. ábra: A hőmérséklet és nyomás hatása az összes rezveratrol vissztartására vörösbor XN45 nanoszűrő membránon történő besűrítése során

A 61. ábrán a hőmérséklet és nyomás kölcsönhatása figyelhető meg az összes rezveratrol visszatartására. Ebben az esetben is a hőmérsékletnek volt a legnagyobb hatása, az antocianin visszatartásához hasonlóan a hőmérséklet növelésével csökken a nanoszűrő membrán összes rezveratrol visszatartása. Míg az alkalmazott nyomás nem befolyásolja lényegesen a visszatartás értékeit. Kis mértékben a két faktor kölcsönhatása is megjelenik, a felület kissé csavarodott.

5.2.4. Permeátum hasznosítása lepárlással

Az alkalmazott XN45 nanoszűrő membránnal sikerült az alkoholt is átvinni a permeátumba (55. és 56. ábra), vagyis szűrlet alkohol tartalma megegyezik az eredeti vörösbor alkohol tartalmával (12-12 v/v%). Így a vörösbor nanoszűrőssel történő besűrítése során keletkező permeátum az alkohol tartalmának köszönhetően lepárlással hasznosítható. Kísérletet végeztem a vörösbor és a permeátum lepárlásával, a párlatok analitikai vizsgálatát is elvégezve. Vizsgáltam a párlatok sav, észter, kozmaolaj és etil-alkohol tartalmát, mely adatokat a 18. táblázat tartalmazza.

18. táblázat: A vörösbor és permeátum párlatainak analitikai vizsgálata

Minta	Sav (mg/100 cm ³ a.a.)*	Észter (mg/100 cm ³ a.a.)	Kozmaolaj (mg/100 cm ³ a.a.)	Etanol (v/v%)
Bor_előpárlat	15,93	26,56	10,91	87,18
Bor_középpárlat	6,62	255,88	8,97	87,42
Bor_utópárlat	14,85	27,37	2,31	62,32
Perm_előpárlat	72,63	70,82	14,59	88,76
Perm_középpárlat	39,11	346,28	6,40	66,92
Perm_utópárlat	162,48	40,83	1,23	9,67

* a.a. jelentése: abszolút alkoholra vonatkoztatva

A kellemetlen szagú és ízű anyagokat közös gyűjtőnéven kozmaolajoknak nevezzük. A finomítást - vagyis a fertőzőmennyek, kozmaolajok eltávolítását - szakaszosan működő lepárlóban végeztem, szaglás és ízlelés szerint különítettem el az elő-, közép- és utópárlatokat. Az előpárlatba kerülnek a savak és az aldehidek, a középpárlatba pedig az észterek. A kb. 40%-nyi elő- és utópárlatot még egyszer lehet finomítani, s így végeredményben kb. 80% finomított szeszt és 20% elő-, ill. utópárlatot lehet előállítani. Az előpárlatot ipari célokra, denaturált szesz készítésére, a

finomított szeszt italszesznek, a kozmaolajokat oldószerül avagy gyümölcsészterek készítésére használják. A lepárlás után visszamaradó moslék biogáz előállítására használható.

5.2.5. Érzékszervi minősítés eredményei

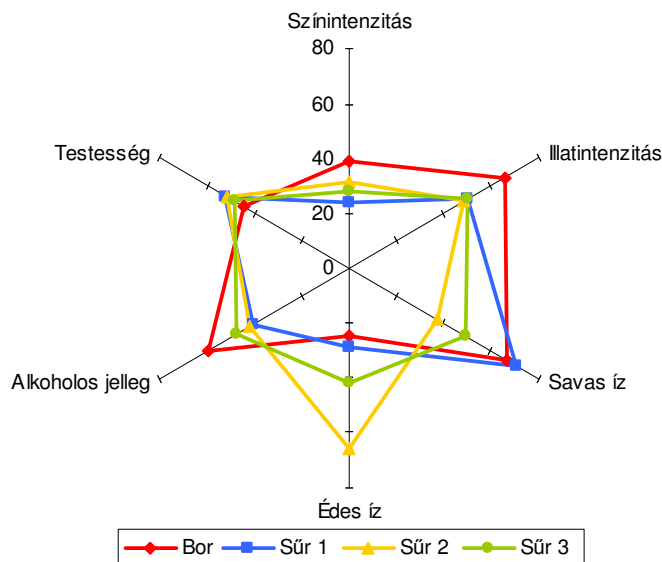
Céлом egy egészségre pozitív hatással bíró borsűrítmény előállítása volt, ezért fontosnak tartottam a végtermék minőségét mutató érzékszervi bírálatot. A leíró módszerek közé tartozó profilanalízist (MSZ ISO 11035:2001) választottam. Kétféle vizsgálatot végeztem: az eredeti bort hasonlítottam össze az általam előállított borsűrítmény visszahígított formáival (19. táblázat), illetve a borsűrítés melléktermékeként képződő permeátum párlatát hasonlítottam az eredeti bor párlatához. A borsűrítmények visszahígításához vizet és 61 °Brix szárazanyag-tartalmú mustsűrítményt (Fehér szamorodni, Tolcsva) alkalmaztam. A mustsűrítmény alkalmazásával több vizet lehet felhasználni a hígításkor, amivel csökkenthető a termék alkohol tartalma. A mustsűrítmény másik szerepe az édes íz intenzitásának befolyásolása.

19. táblázat: A borsűrítmények visszahígításához használt anyagok mennyiségei

Felhasznált mennyiség Megnevezés (ml)	Sűrítmény	Víz	Mustsűrítmény
Bor	-	-	-
Sűr1	1350	1350	-
Sűr2	900	1710	90
Sűr3	900	1665	135

A 62. ábrán a borminták összehasonlítását mutatom be. A „bor” megnevezés a mérésekhez használt vörösbort jelenti. A „Sűr 1” megnevezéssel a vízzel (1:1 arányban) visszahígított mintát jelöltem, a „Sűr 2” és „Sűr 3” megnevezések alatt a vízzel és mustsűrítménnyel hígított mintákat (19. táblázat) értem. A színintenzitásban a diagramon némi eltérés tapasztalható a minták között, de a statisztikai elemzés eredménye szerint nincs szignifikáns eltérés közöttük. Ugyanez mondható el az illatintenzitás tekintetében. A sűrítményekből készült italok illata szinte teljesen megegyezett, intenzitása a vörösbort illatához képest valamivel kisebb volt, de az eltérés nem volt jelentős. A testesség tulajdonságban sem volt különbség az egyes minták között, ami a diagramon is jól látszik, szinte egybeesnek a különböző minták pontjai. Az alkoholos jellegben a statisztikai elemzés szerint nincs szignifikáns eltérés. Ez eltér a várt eredménytől, hiszen a visszahígított borsűrítmények – Sűr

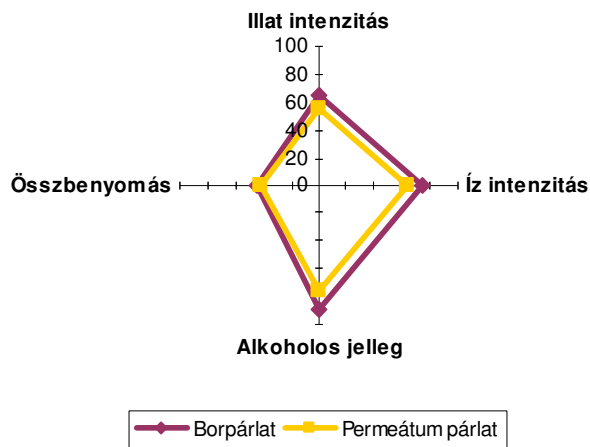
2 és Sűr 3 – alkoholtartalma harmada volt az eredeti boréhoz képest, míg a Sűr 1 minta alkohol tartalma fele volt a borhoz viszonyítva. Az eredmény a magas szórással magyarázható, bár pozitívum, hogy az ízérzetet a csökkentett alkoholtartalom nem befolyásolta.



62. ábra: Az eredeti bor és a visszahígított borsűrítmények érzékszervi profilja

Az édes és savas ízben a várakozásnak megfelelően szignifikáns különbséget tapasztaltam. A savas íz tekintetében a bor és a vízzel hígított sűrítmény (Sűr 1) között nem volt eltérés, a 3,33 % mustsűrítményt tartalmazó ital (Sűr 2) és a bor között 1 %-os, az 5 % mustsűrítményt tartalmazó ital (Sűr 3) és a bor között 5 %-os szignifikancia szinten szignifikáns különbség adódott. A mustsűrítménnyel készült minták savas íze között nem volt különbség. Az édes íz tekintetében ugyanezt tapasztaltam. A bor és a vízzel hígított sűrítmény édes íz érzete megegyezett, ezektől a 3,33 % mustsűrítményt tartalmazó ital (Sűr 2) 1 %-os, az 5 % mustsűrítményt tartalmazó ital (Sűr 3) 5 %-os szignifikancia szinten eltért. A mustsűrítménnyel hígított minták között is 1 %-os szinten eltérés jelentkezett. Az egyéni megjegyzések alapján a bírálóknak a bor és az 5 % mustsűrítménnyel készült ital (Sűr 3) ízlett leginkább.

A 63. ábra a borpárlat és permeátum-párlat érzékszervi profilját mutatja. A két profil nagyon hasonlít egymáshoz, amit a statisztikai elemzés is megerősít. Az illat intenzitása, az íz intenzitása és a minták összbenyomása között $p=0,01$ szignifikancia szinten sincs eltérés. Az alkoholos jelleg között csak $p=0,05$ szignifikancia szinten tapasztaltam eltérést. A bírálók összbenyomása megegyezett a két termékkel kapcsolatban. Az érzékszervi bírálat szerint a permeátumból készült párlat megegyezik a bor párlatával, így a besűrítés mellékterméke kitűnően felhasználható.

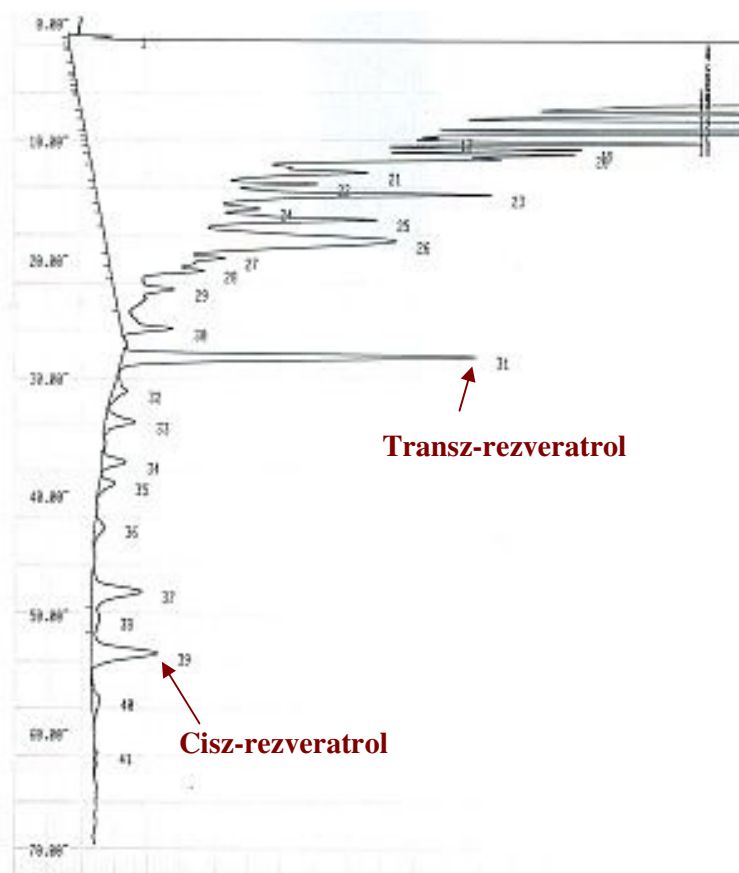


63. ábra: A borpárlat és permeátum párlat érzékszervi profilja

5.2.6. Rezveratrol vizsgálat

Napjainkban a kettős élettani hatással bíró rezveratrol a kutatások előterébe került. Egyrészt növényi immunanyag a gombás fertőzésekkel szemben, de emellett humán egészségügyi hatása is van, amely a szív- és érrendszeri betegségek gátlásában, illetve a vér HDL-koleszterin szintjének normalizálásában jelentkezik. A kutatások bizonyították, hogy a vörösborokban a rezveratrol koncentráció egy nagyságrenddel nagyobb, mint a fehér borokban. Kutatásom kiterjedt a borsűrítmények rezveratrol tartalmának meghatározására is. Vizsgáltam a rezveratrol mennyiségének változását a műveleti paraméterek függvényében.

A 64. ábrán mutatom be a HPLC-vel végzett analízis során kapott rezveratrol csúcsokat. A 31. csúcs jelenti a transz-rezveratrolt, a 39. csúcs pedig a cisz-rezveratrolt. Mindkét csúcs elkülönül a többi komponens csúcsától. A műveleti paraméterek hatásának vizsgálatához elegendő a csúcsok alatti területek arányát vizsgálni, mert a területek arányosak a koncentrációkkal. A sűrítményhez tartozó értéket összevetettem az eredeti borral. Majd az anyagmérlegből számolható a permeátum koncentrációja is.



64. ábra: Rezveratrol HPLC analízisének kromatogramja

A kromatogramm integrálásakor kapott területi eredmények arányban állnak az adott komponens koncentrációjával, ezeket a területeket arányítottam egymáshoz.

$$\frac{A_{\text{eredeti}}}{A_R} = \frac{c_{\text{eredeti}}}{c_R} \Rightarrow c_R = \frac{A_R \cdot c_{\text{eredeti}}}{A_{\text{eredeti}}} \quad (47)$$

ahol A_{eredeti} az eredeti bor adott összetevőjéhez tartozó kromatogramm csúcs alatti terület

A_R a sűrítmény ugyanazon összetevőjéhez tartozó kromatogramm csúcs alatti terület

c_{eredeti} az eredeti bor adott összetevőjének koncentrációja [g/L]

c_R a sűrítmény összetevőjének koncentrációja [g/L]

Az anyagmérlegből meghatározható a permeátum koncentrációja:

$$V_{\text{eredeti}} \cdot c_{\text{eredeti}} = V_R \cdot c_R + V_P \cdot c_P \Rightarrow c_P = \frac{V_{\text{eredeti}} \cdot c_{\text{eredeti}} - V_R \cdot c_R}{V_P} \quad (48)$$

Ahol V_{eredeti} az eredeti bor térfogata [L]

- c_{eredeti} az eredeti bor adott összetevőjének koncentrációja [g/L]
 V_R a sűrített bor térfogata [L]
 c_R a sűrített bor adott összetevőjének koncentrációja [g/L]
 V_P a permeátum térfogata [L]
 c_P a permeátum adott összetevőjének koncentrációja [g/L]

Behelyettesítve a (46) és (47) egyenletet a visszatartás (3) képletébe az alábbi kifejezést kapjuk:

$$R_v = 1 - \left(\frac{A_{\text{eredeti}}}{A_R} \right) \cdot \left(\frac{V_{\text{eredeti}} - \frac{V_R \cdot A_R}{A_{\text{eredeti}}}}{V_P} \right) \quad (49)$$

A térfogatok és kromatogram területek segítségével meghatározható az adott komponens visszatartása a (49) egyenletből. A 20. táblázatban láthatók a transz-rezveratrol mérési eredményei, a 21. táblázatban pedig a cisz-rezveratrolra kapott eredményeim. A táblázat A_{eredeti} oszlopa az adott komponens krommatogram alatti területét fejezi ki, az A_R oszlopban az egyes sűrítmények esetében kapott krommatogram alatti területegységek vannak feltüntetve.

20. táblázat: Transz-rezveratrol mérési eredményei HPLC területegységben kifejezve (Te)

Δp_{TM} (bar)	T (°C)	A_{eredeti} (Te)	A_R (Te)	$R_{\text{transz-rez}}$ (%)
10	20	150238	268896	58,84
10	40	150238	207600	36,84
20	20	150238	273916	60,20
20	40	150238	219276	41,98
15	30	150238	274272	60,30
15	30	150238	285124	63,08
15	30	150238	302868	67,19

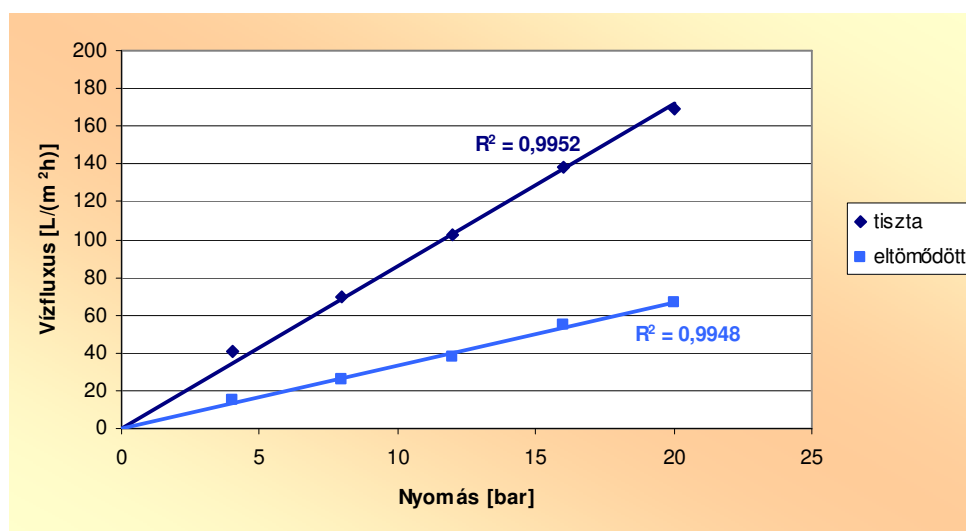
Mindkét esetben megállapítható, hogy a nyomás növelése csak kis mértékben befolyásolta a visszatartás értékeit. A hőmérséklet növelésének hatását vizsgálva azt tapasztaltam, hogy a visszatartás értékek lecsökkentek mind a transz-, mind a cisz-rezveratrol esetében.

21. táblázat: Cisz-rezveratrol mérési eredményei HPLC területegységben kifejezve (Te)

Δp_{TM} (bar)	T (°C)	$A_{eredeti}$ (Te)	A_R (Te)	$R_{cisz-rez}$ (%)
10	20	53364	146424	84,74
10	40	53364	85524	50,14
20	20	53364	185572	94,99
20	40	53364	133124	79,89
15	30	53364	162480	89,54
15	30	53364	142392	83,36
15	30	53364	138446	81,94

5.2.7. A membránellenállások és a permeabilitási együttható meghatározása

Minden mérést a tiszta vízfluxus ellenőrzésével kezdtem. A mérések után meghatároztam az eltömődött membrán tiszta vízfluxusát. A 65. ábra mutatja a tiszta és eltömődött membránon mért vízfluxusok közötti különbséget. Megállapítható, hogy a gélréteg eltávolítása után az eltömődött membránon mért vízfluxus értékei kisebbek voltak, mint a tiszta membránon mért értékek, mert az eltömődés (az oldott anyag lerakódása a membrán pórusaiban) csökkentette a membrán pórusainak méretét, emiatt adott nyomáson kevesebb víz jutott át a membránon. A vizsgált tartományban minden nyomáson 61-63 %-os csökkenést tapasztaltam a vízfluxus értékei között. A megfelelő mosási technikával visszaállítható a tiszta membrán vízfluxusa.

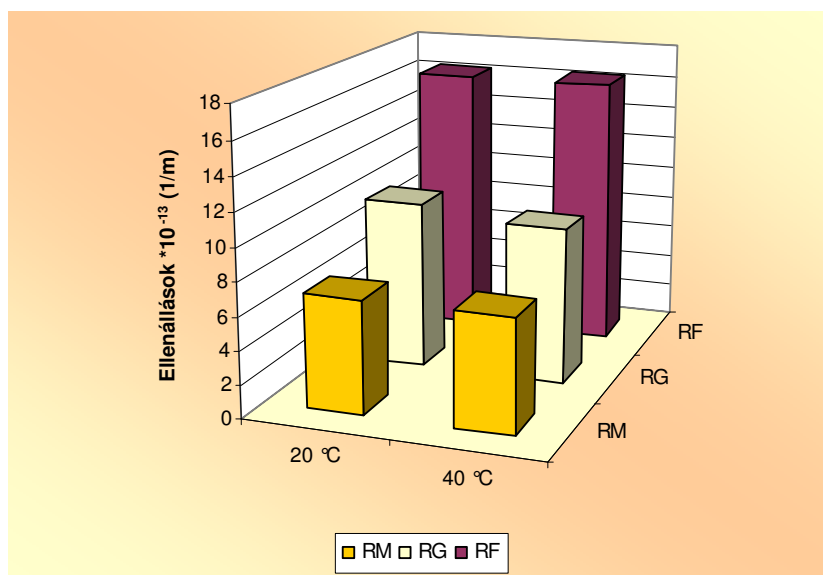


65. ábra: Vízfluxus a tiszta és eltömődött XN45 nanoszűrő membránon

Az ellenállás modellt felhasználva a tiszta membránon mért vízfluxus értékeiből a viszkozitás figyelembevételével a (21) egyenletből számolható a membrán ellenállása (R_M),

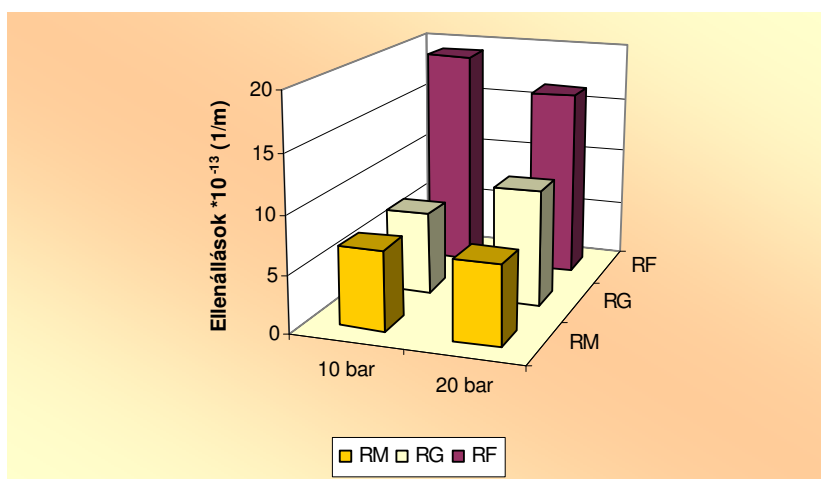
figyelembe véve, hogy tiszta vízzel végzett méréseknél nem keletkezik gélréteg, és a membrán pórusai sem tömődnek el, így a belőlük származó ellenállások értéke zérus. Az eltömődés ellenállását a (22) egyenletből határoztam meg, a már kiszámolt membránellenállás ismeretében.

A 66. ábrán ábrázoltam a különböző hőmérsékleteken mért ellenállásokat. Konstans membránellenállás mellett a hőmérséklet 20 °C-ról 40 °C-ra történő emelése hatására a membrán felületén kialakuló gélréteg- és a membrán pórusainak eltömődési ellenállása nem változott jelentősen. CASSANO és mtsai (2008) sem találtak jelentős változást must mérésekor az eltömődés- és gélréteg ellenállásában az általuk vizsgált hőmérséklet tartományban (15-39 °C). Mindkét hőmérsékleten az eltömődés ellenállása közel 2,5-szer nagyobb volt, mint a membránellenállás. Ez különösen fontossá teszi a membránok alapos tisztítását.



66. ábra: Az XN45 nanoszűrő membránon mért ellenállások értékei különböző hőmérsékleteken vörösbors besűrítése során ($p=20$ bar $Q_{rec}=600$ L/h)

A 67. ábrán a nyomás hatását mutatom be a fellépő ellenállásokra. Konstans membránellenállás mellett a nyomás 10 bar-ról 20 bar-ra történő emelésének hatására a gélréteg ellenállása kb. 40 %-kal emelkedett. Ez azzal magyarázható, hogy nagyobb nyomáson több anyag áramlik a membrán felé, így vastagabb gélréteg alakul ki a membrán felületén. Ezzel ellentétben az eltömődés ellenállása a nyomás-növelés hatására kb. 15 %-kal lecsökkent, ellentétben a nem-alkoholos feketeribiszke-lé esetén mért értékkel. Mivel azonos membránnal mértem mindkét esetben, a kissé különböző tendencia a nanoszűrősnél ismert repulzív hatással magyarázható, mely a membrán és a visszatartott molekula különböző töltéséből következhet (BROOK 1983).



67. ábra: Az XN45 nanoszűrő membránon mért ellenállások értékei különböző nyomáson vörösbor besűrítése során ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $Q_{\text{rec}}=600\text{ L/h}$)

A permeabilitási együttható meghatározása

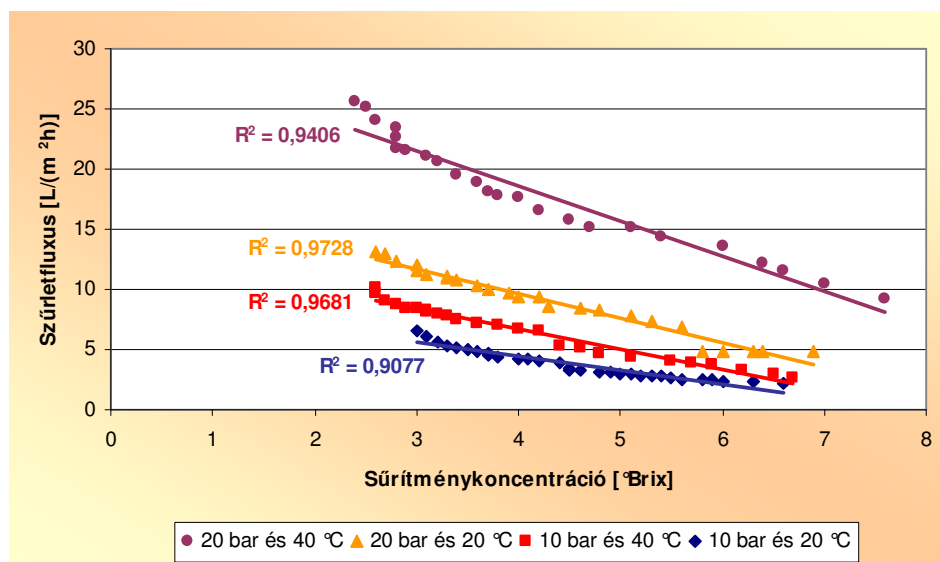
Az Irodalmi részben ismertetett ozmózisnyomás modell szerint a permeátum fluxusa a következőképpen definiálható:

$$J = B \cdot (\Delta p_{\text{TM}} - \Delta \pi) \quad (10)$$

A permeabilitási együttható (B) kiszámítása segíthet egy ipari léptékű üzem kialakításának a tervezésénél. A transzmembrán nyomáskülönbség egyenes arányban áll a vízfluxussal, a szűrletfluxus pedig a sűrítmény koncentrációjával. A mérések alapján igazoltan a permeátum koncentrációja nem változik a művelet során, ekkor a retentátum elérhető koncentrációja egyenes arányban áll az alkalmazott nyomással. Az ozmotikus nyomást számíthatjuk a van't Hoff törvény (9) alapján.

Az 5.1.7. A folyamatok matematikai modellezése ismertettem a permeabilitási együttható meghatározását a feketeribiszke-lé esetében. A vörösborral végzett kísérletek során is meghatároztam a permeabilitási együttható értékét a leírásnak megfelelően. Mivel a kísérletek alatt a hőmérsékletet állandó értéken tartottam és a besűrítéseket konstans transzmembrán nyomáskülönbség mellett végeztem, a (35) egyenletben csak a szűrletfluxus és a sűrítménykoncentráció a változó paraméter. A szűrletfluxust ábrázolva a sűrítménykoncentráció függvényében, olyan egyeneseket kapunk, amelyeknek az iránytangense $B \cdot R \cdot T$, függőleges tengelymetszete pedig $B \cdot \Delta p_{\text{TM}}$, melyből már meghatározható a permeabilitási együttható. A 68. ábrán láthatók ezen összefüggések a mért adataim alapján, a 22. táblázatban foglaltam össze a

kapott értékeket. Mindkét nyomáson azt tapasztaltam, hogy magasabb hőmérsékleten a permeabilitási együttható értéke nagyobb volt.



68. ábra: A permeabilitási együttható meghatározása borsűrítés esetén

22. táblázat: A számított permeabilitási együtthatók értékei

Műveleti paraméterek	Permeabilitási együttható [L/(m ² hbar)]
10 bar és 20 °C	0,896
10 bar és 40 °C	1,351
20 bar és 20 °C	0,896
20 bar és 40 °C	1,516
15 bar és 30 °C	1,157

5.2.8. Modell egyenlet felállítása a Rautenbach-féle ozmózis nyomás modell segítségével

Az ozmózisnyomás-különbség a membrán két oldala – retentátum és permeátum – közötti ozmózisnyomások különbsége:

$$\Delta\pi = \pi_R - \pi_P \quad (50)$$

Mivel a permeátum oldali koncentráció egy nagyságrenddel kisebb, mint a retentátum oldalon, ezért elhanyagolható. Így a permeátum oldali ozmózisnyomás közel nulla ($\pi_p \approx 0$). Rautenbach mérési tapasztalatai szerint a retentátum oldali ozmózis nyomás a koncentráció hatványfüggvénye:

$$\pi_R = a \cdot c_R^n \quad (51)$$

ahol π_R a retentátum oldali ozmózisnyomás [bar], a a modellben szereplő konstans, c_R a sűrítmény koncentrációja [°Brix] és n a modellben szereplő kitevő, és $n \neq 1$.

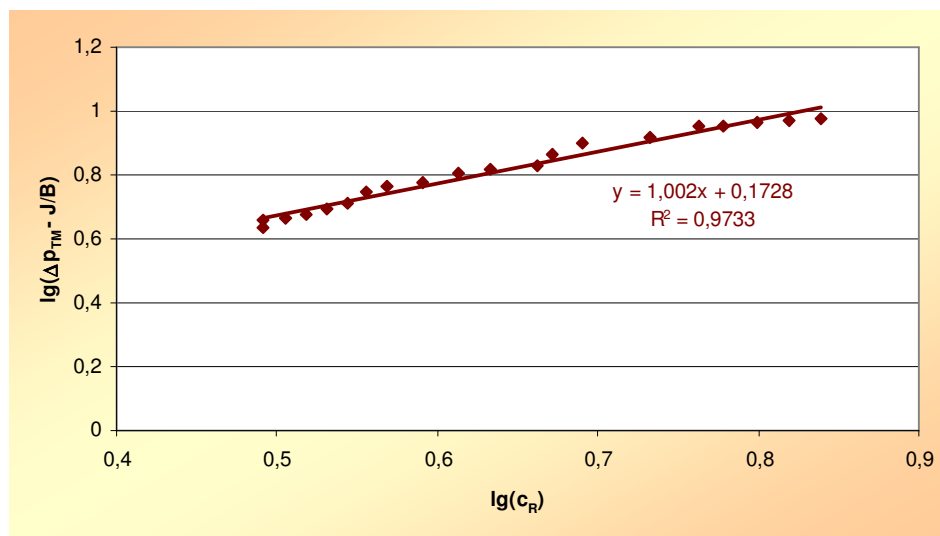
Megkísértem a méréseim alapján a Rautenbach-modell igazolását. Ha behelyettesítem az (51) összefüggést a (10) egyenletbe, a következő összefüggést kapom:

$$J = B \cdot \Delta p_{TM} - B \cdot a \cdot c_R^n \quad (52)$$

Az egyenlet logaritmizálása és átrendezése után egy egyenes egyenletéhez jutok:

$$\lg\left(\Delta p_{TM} - \frac{J}{B}\right) = \lg a + n \cdot \lg(c_R) \quad (53)$$

Ha az (53) egyenlet bal oldalán szereplő tagot ábrázolom a sűrítménykoncentráció logaritmusának függvényében, a kapott pontokra illesztett lineáris egyenes egyenletéből számolható az (51) egyenlet 'a' konstansa és 'n' kitevője (69. ábra).



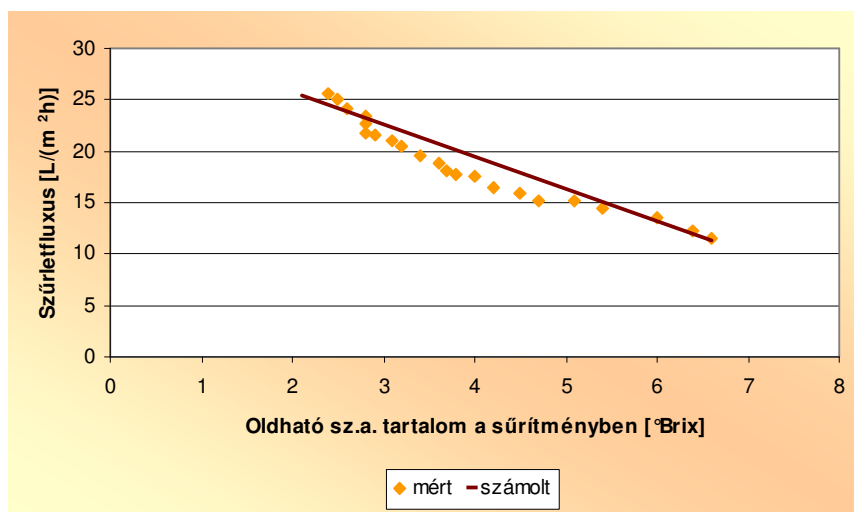
69. ábra: Modell egyenlet konstansainak meghatározása

($T=30\text{ °C}$, $p=15\text{ bar}$, $Q_{\text{rec}}=600\text{ L/h}$)

A mérési pontokra illesztett egyenes meredeksége megegyezik a modell egyenlet 'n' kitevőjével, tengelymetszetéből a modell egyenlet 'a' konstansát lehet kiszámolni.

Az ozmózisnyomás számítására kapott Rautenbach-típusú modell egyenletem a következő:

$$\pi_R = 1,427 \cdot c_R^{1,074} \quad (54)$$



70. ábra: A mért és a modell alapján számolt szűrletfluxusok a sűrítmény koncentráció függvényében (T=40 °C, p=20 bar, Q_{rec}=600 L/h)

A modell egyenlet alapján számolható a besűrítés során egyre növekvő ozmózisnyomás a sűrítvényben. A permeabilitási együttható és a számított ozmózisnyomás értékekből a (10) egyenlet segítségével becsülhető a várható szűrletfluxus. A 70. ábrán a mért és számolt adatokat mutatom be. Az ozmózis modellből számított fluxus jól illeszkedik a mért pontokra. A modell alkalmas a folyamat leírására, valamint az ipari méretű nanoszűrő berendezés méretezésére és tervezésére.

Végeredményben azt kell megállapítanom, hogy a borsűrítés esetében a Rautenbach-modell (51) nagyon közel áll a van't Hoff modellhez (9). A Rautenbach modellben a $\pi_R \sim c_R^{1,07}$, a van't Hoff modellben $\pi_R \sim c_R$.

5.2.9. Költségbecslés

Az értékes anyagok visszatartását a hőmérséklet és a nyomás is befolyásolta. Eredményeim alapján az üzemi berendezésen 20 bar nyomás alkalmazása mellett a 20 °C-on végzett sűrítés az előnyösebb. A 23. táblázatban szereplő értékek a laboratóriumi berendezésben mért adataimat, és az

ennek alapján választott üzemi adatokat tartalmazza. Ezek alapján végeztem el a gazdaságossági számítást, a feketeribiszke-lénél ismertetett módszer szerint (5.1.8. fejezet) egy 30 hektáros termőterülettel rendelkező üzem esetében. 1 hektáron egy év alatt kb. 6 tonna szőlő termesztendő, melyből kb. 6,5 hektoliter bor készíthető. A 30 hektáros területen szüretelt szőlőből évente 117000 liter bor készíthető. Napi 2000 liter bor besűrítése ~60 nap alatt (napi 5 óra) elvégezhető.

23. táblázat: Méretnövelési adatok

Paraméterek	Laboratóriumi berendezés	Üzemi méretű berendezés
Alkalmazott nyomás (bar)	20	20
Alkalmazott recirkulációs Re szám	38350	38350
Térfogatáram (L/h)	600	200000
Alkalmazott hőmérséklet (°C)	20	20
Kiindulási koncentráció (ref%)	7	7
Elérendő koncentráció (ref%)	25	25
A permeátum becsült fluxusa (L/(m ² h))	6	5
Besűrítendő anyag mennyisége (L/nap)	6	2000
Számított membránfelület (m ²)	-	100
Tényleges membránfelület (m ²)	0,046	3 db 34,5 m ² 103,5 m ²

Az egyszerűsített összköltségfüggvényben az összköltséget a beruházási költség (BK) és az üzemeltetési költség (UK) összegéből határoztam meg.

80 %-os kihozatalt feltételezve a szükséges membránfelület a (38) egyenlet alapján 62,5 m². 34,5 m² szűrőfelületű membránból 3 db szükséges (103,5 m²). A membrán beépítési árát 125800 Ft/m²-nek vettem. Így a membrán beruházási költsége a (40) egyenlet alapján számolva, 2,5 éves amortizációt feltételezve 5,205 millió Ft évente.

A tartály beruházási költségét a (41) egyenletből számítottam 110000 Ft/m³-enkénti egységgel, 30 éves amortizációval.

A lemezes hőcserélő felületét és lapszámát a feketeribiszke-lénél ismertetett módszer szerint (5.1.8. fejezet) számítottam ki. A bor sűrűsége 970 kg/m³, fajhője 3,89 kJ/(kg°C), tömegárama a térfogatáramból származtatva 53,9 kg/s. Laboratóriumi mérésekre alapozva feltételezem, hogy a rendszerben a bor 5 °C-ot melegszik, a hűtőközeg 4 °C-ról kb. 10 °C-ra melegszik. A számított hőáram 1048,4 kW, a logaritmikus hőmérsékletkülönbség 15,5 °C. A hőátbocsátási tényezőt 1 kW/(m²K)-nek vettem (PERRY 1968). A hőcserélő amortizációja 30 év. Ezen feltételek teljesülése mellett 67,62 m² felületű hőcserélőre van szükség, mely 37 db Alfares TM20-BFN típusú lemezt

tartalmaz a zárólemezeken kívül. Egy lemez ára 20000 Ft, míg a zárólemeze 100000 Ft. A (42) egyenletből meghatározható a hőcserélő beruházási költsége.

A szivattyúk üzemeltetési költségét az 5.1.8. fejezetben ismertetett módszer szerint számítottam, figyelembe véve, hogy a nyomás biztosításához szükséges szivattyú teljesítmény ~5 %-a a recirkuláltatáshoz szükséges teljesítménynek. A villamos energia egységárát 43,51 Ft/kWh-ra vettem aktuális adatok alapján (ELMŰ), az éves működési idő 300 h/év. Így a szivattyúk üzemeltetési költsége 783180 Ft/év.

Végül a hűtés energiaszükséglete a (45) egyenlet alapján számolható. A 24. táblázat tartalmazza a részköltségek összegeit.

24. táblázat: Borsűrítés felmerülő költségei (kerekített adatokkal)

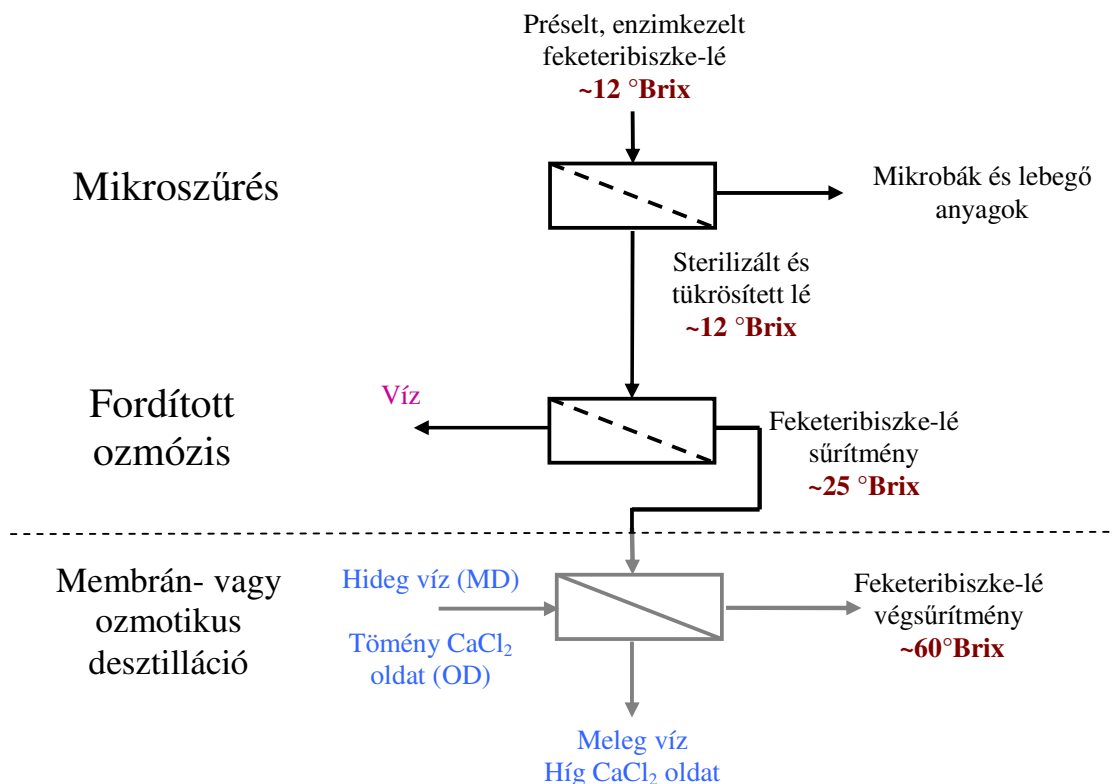
Költségek megnevezése	Borsűrítés költségei
BK _{mem} [eFt/év]	5205
BK _{tart} [eFt/év]	7,4
BK _{hcs} [eFt/év]	940
BK _{sz} [eFt/év]	66,3
ΣBK [eFt/év]	6218,7
UK _{sziv} [eFt/év]	253,8
UK _{hűtés} [eFt/év]	13681,4
ΣUK [eFt/év]	13935
ÖK [eFt/év]	20154
Összesen	172 Ft/L bor

1 liter vörösbor besűrítése esetén 172 Ft a beruházás és üzemeltetés együttes költsége. Ebből 2 dl sűrítmény készíthető. Összehasonlítva a feketeribiszke-lé előállítási költségével, hasonló eredményt kaptam. A hagyományos bepárlásos sűrítés must esetében KISS (2006) szerint háromszor drágább művelet.

5.3. Új tudományos eredmények

I. Feketeribiszke-lével végzett kísérletek

1. A fekete ribiszke bogyói, és a belőle készült gyümölcslé sok értékes komponenst tartalmaz, melyeknek számos kedvező élettani hatásuk van. A hagyományos előállítás és besűrítés károsítja a gyümölcslében lévő értékes anyagokat. A membránszűrés széles skáláját vizsgáltam, és megállapítottam, hogy a feketerebiskelé-sűrítmeny előállítására a mikroszűrés (MF) – fordított ozmózis (RO) komplex rendszer eredményesen alkalmazható, ugyanerre a célra az ultraszűrés (UF) – nanoszűrés (NF) alkalmazása nem célszerű. A 0,45 μm pórusméretű mikroszűrő membrán a 100 kDa-os ultraszűrő membránnal ellentétben átengedte az értékes anyagokat. A besűrítésnél a fordított ozmózis membránnal 20-30 %-kal nagyobb szárazanyag-tartalmat értem el, mint nanoszűrő membránnal, és a membrán visszatartása is 5-10 %-kal magasabb volt. Kísérleteim eredményei alapján egy kétlépcsős technológia (MF+RO) alapjait dolgoztam ki pektinbontott feketerebiszke-lé besűrítésére (71. ábra), amellyel 25-30 °Brix koncentrációjú sűrítmeny állítható elő:



71. ábra: Feketeribiszke-lé sűrítmeny gyártásának technológiája

A termék fogyasztható sűrítmenyként, és vízzel visszahígítva, édesítőszer adagolásával. A termék hűtve tárolható, ízes, illatos és töményen tartalmazza az antocianinokat, fenol-vegyületeket, és antioxidáns kapacitása is kétszer nagyobb, mint az eredeti lének. (A sűrítmeny továbbcsúszítása kb. 60 °Brix töménységig membrándeztilláció (MD) vagy ozmotikus desztilláció (OD) segítségével végezhető, ez utóbbi kísérletek nem képezik dolgozatom tárgyát).

2. Mikroszűrés segítségével távolítottam el a feketeribiszke-léből a lebegő anyagokat. A kísérletek során vizsgáltam a műveleti paraméterek hatását a feketeribiszke-lé elérhető szárazanyag-tartalmára és a permeátum fluxusára. Másfélszer nagyobb nyomás alkalmazása a szűrletfluxus 30-40 %-os növekedését és a szűrés idő 12-15 % mértékű csökkenését eredményezte. 200 L/h értékkel magasabb recirkulációs térfogatáram 1,3-szer, míg 6 °C-os hőmérséklet-növelés alkalmazásával 2,75-szor nagyobb szűrletfluxust értem el.

Fordított ozmózis alkalmazásával a 12 °Brix szárazanyag-tartalmú, mikroszűréssel tükrösített feketeribiszke-levet 25-30 °Brix töménységre sűrítettem be. Fordított ozmózisnál a nyomás 38,5 bar-ról 51 bar-ra történő emelése a szűrletfluxus értékeket 10-15 %-kal növelte. A hőmérséklet növelése nem befolyásolta a sűrítmeny szárazanyag-tartalmát.

3. A két lépcsőre (mikroszűrés + fordított ozmózis) költségbecslést is készítettem egy évente 112 ezer liter gyümölcslevet feldolgozó üzemre (napi kapacitása 5000 liter), napi 8 órás műszakot tervezve. Megállapítottam, hogy a magas beruházási költségek (5130 eFt/év) ellenére a membránokkal végzett sűrítés gazdaságosan üzemeltethető (20300 eFt/év). Egy liter feketeribiszke-lé besűrítési költsége 227 Ft/liter értékre adódott.

4. A matematikai modellezés során - kísérletekre alapozva – a következőket állapítottam meg feketeribiszke-lére:

- A feketeribiszke-lé mikroszűrésének modellezését az ellenállás-modell segítségével végeztem. Konstans membránellenállás mellett ($8,9 \cdot 10^{11}$ 1/m) a térfogatáram növelése (100 L/h-ról 500 L/h-ra) az eltömődés ellenállását 60 %-kal, a gélréteg ellenállását 40 %-kal csökkentette. A feketeribiszke-lé fordított ozmózissal történt besűrítése során megállapítottam, hogy a membrán felületén keletkező gélréteg fejt ki a legnagyobb ellenállást a sűrítés alatt. 25 %-os nyomás növelés hatására nanoszűrés esetén az eltömődés ellenállása 12,5 %-kal, a gélréteg ellenállása 4 %-kal csökkenthető. Fordított ozmózis esetén a százalékos csökkenés nagyobb volt, az eltömődés ellenállása 64 %-kal, a gélréteg ellenállása 37,5 %-kal csökkent.

- Kísérletek alapján bizonyítottam, hogy a szakirodalomban található van't Hoff törvény alkalmazható feketeribiszke-lé ozmózisnyomásának számolására. Az ozmózisnyomás-modell illeszkedését vizsgáltam a besűrítési (fordított ozmózis és nanoszűrés) eredményeimre és meghatároztam a modellben szereplő B permeabilitási együttható feketeribiszke-lére vonatkozó értékeit. A fordított ozmózis kísérlet során a B permeabilitási együttható $0,7867 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$, nanoszűrés esetén $1,0301 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ értékre adódott.

II. Vörösborral végzett kísérletek

5. A vörösbor számos olyan komponenst tartalmaz (pl.: antocianinok, rezveratrol), melyeknek kedvező élettani hatásuk van. Célom volt, egy olyan borsűrítmény kémleletes előállítás, melyben feldúsulnak az értékes komponensek. A műveletet egy 80 %-os sóvisszatartású nanoszűrő membrán segítségével végeztem, amely 72-96 %-ban visszatartotta az értékes anyagokat, emellett a vízzel együtt az alkoholt is átengedte. A nanoszűrő membrán szárazanyag és cukor visszatartása 80 % fölött volt minden mérés esetén, míg az alkoholt egyáltalán nem, az illósavakat pedig csak kis mértékben (<18 %) tartotta vissza. A sűrítmény visszahígításával így csökkentett alkoholtartalmú (<4 %) ital állítható elő, melyben benne maradnak a szervezet számára kedvező hatású vegyületek, mint a rezveratrol és az antocianinok.

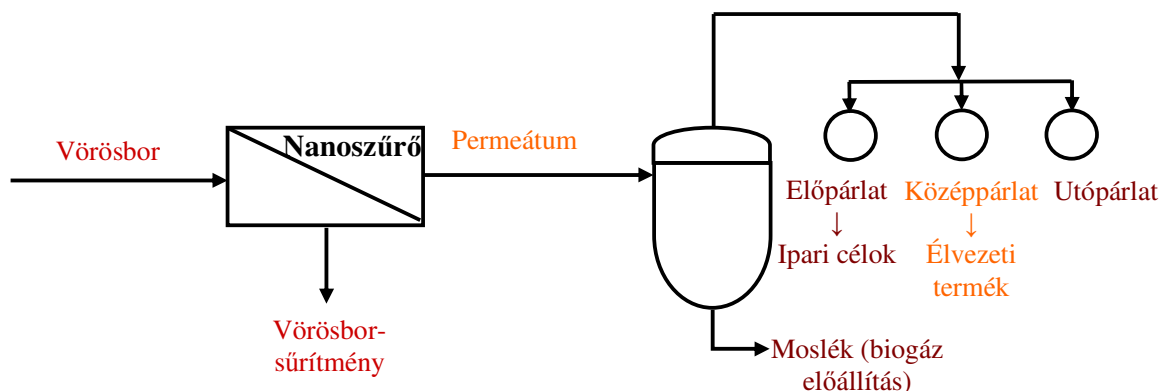
6. Meghatároztam a műveleti paraméterek (hőmérséklet és nyomás) hatását a vörösborsűrítés átlagos szűrletfluxusára és az egyes komponensek visszatartására. Megállapítottam, hogy mind a nyomásnak, mind a hőmérsékletnek, és ezek kölcsönhatásának is szignifikáns hatása van az átlagos szűrletfluxus értékére. Az egyes termékekben (sűrítmény, permeátum) megmértem az antocianin és rezveratrol tartalmát. Az antocianin és transz-rezveratrol visszatartását a hőmérséklet növelése 20-30 %-kal csökkentette, míg a nyomás növelésével max. 8 %-os növekedést tapasztaltam.

7. Matematikai modellek segítségével irodalmi összefüggések állandóit számítottam ki vörösbor esetén, valamint új összefüggéseket állítottam fel:

- Meghatároztam a vörösborra vonatkozó, az ozmózisnyomás modellben szereplő permeabilitási együttható értékét, mely 20°C -on $0,896 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ és 40°C -on $1,4335 \text{ L}/(\text{m}^2\text{hbar})$ értékre adódott.
- A hőmérséklet 50 %-os növelése nem befolyásolta sem a gélréteg, sem az eltömődés ellenállását. A nyomás 50 %-os növelése az eltömődés ellenállását 15 %-kal csökkentette, a gélréteg ellenállását 40 %-kal növelte.

- A vörösbor nanoszűrésének modellezésére meghatároztam az ozmózisnyomás és a sűrítmény koncentráció kapcsolatát, a következő egyenletet nyertem: $\pi_R = 1,427 \cdot c_R^{1,074}$ ahol π_R (bar) és c_R (°Brix)
- Regressziós összefüggéseket írtam fel, vizsgáltam a hőmérséklet (T), a transzmembrán nyomáskülönbség (P) hatását a bor értékes anyagainak visszatartására:
 Antocianin visszatartás (%) = $99,8325 - 0,02625 \cdot T + 0,0085 \cdot P$
 Összes rezveratrol visszatartás (%) = $121,62 - 2,083 \cdot T - 1,498 \cdot P + 0,0637 \cdot T \cdot P$
 $20\text{ °C} \leq T \leq 40\text{ °C}$ és $10\text{ bar} \leq P \leq 20\text{ bar}$

8. A vörösbor besűritése során keletkező melléktermék hasznosítását lepárlással valósítottam meg (72. ábra). A víz mellett az alkohol is átjut a membrán pórusain, illetve az aromaanyagok egy kis része is átkerül a permeátumba, ennek lepárlásával a borpárlathoz hasonló terméket kaptam. Az érzékszervi bírálat szerint a bírálók összbenyomása megegyezett a két mintával (borpárlat és permeátumpárlat) kapcsolatban, a permeátum középpárlatát ugyanolyan ízesnek találták, mint a borpárlatot.



72. ábra: Vörösbor sűrítmény gyártása és a termékek hasznosítása

9. A vörösborfeldolgozás költségbecslésének eredményeként megállapítottam, hogy a magas beruházási költség (6218,7 eFt/év) mellett gazdaságosan üzemeltethető (13935 eFt/év) a berendezés. Egy liter vörösbor besűritésének költsége 172 Ft, amiből 2,5 dl borsűrítmény állítható elő. Sem a szakirodalomban, sem a piacon nem talákoztam hasonló borsűrítménnyel, így nincs viszonyítási alap a költségek összehasonlítására. A termék egy rezveratrolban, antocianinban gazdag sűrítmény, melynek alkoholkoncentrációja megegyezik a boréval. Visszahígítás után egy csökkentett alkoholtartalmú, az eredeti borhoz hasonló kellemes italt kapunk, amit betegek, idősek és alkoholra érzékeny személyek is fogyaszthatnak.

6. KÖVETKEZTETÉSEK ÉS JAVASLATOK

6.1. Következtetések

Kutatásaim során komplex eljárás alapjait dolgoztam ki feketeribiszke-lé és vörösbor besűritésére, és a keletkező melléktermékek hasznosítására.

1. Feketeribiszke-lé tükrösítésére kétféle módszert alkalmaztam: ultra- majd mikroszűrést. Az analitikai vizsgálatok szerint az alkalmazott 100 kDa-os ultraszűrő membrán nagymértékben visszatartotta az értékes komponenseket, ezért nem alkalmas a feketeribiszke-lé előszűrésére. Ezzel szemben az alkalmazott 0,45 µm pórusméretű mikroszűrő membrán értékes anyag visszatartása 1 % alatt volt, mely megfelelő módszer a gyümölcsle előszűrésére.
2. A besűrités első lépéseként nanoszűrést és fordított ozmózist alkalmaztam. A nanoszűréssel ~20 °Brix szárazanyag tartalmat sikerült elérni, ám az értékes anyagokra nézve a visszatartások értéke kisebb volt, mint fordított ozmózis alkalmazásával. A nanoszűrés során keletkező permeátum halvány rózsaszín színe is arra endegett következtetni, hogy a permeátumba átkerül az értékes anyagok kis része, amelyet az analitikai vizsgálatok alátámasztottak. Fordított ozmózisnál a permeátum színtelen volt, a választott membrán értékes anyag visszatartása az esetek többségében 99 % fölött volt. Az elért szárazanyag tartalom 25 °Brix. Végsűritéshez alkalmas módszer a membrán- vagy ozmotikus desztilláció, amivel 60 °Brix-nél magasabb szárazanyag-tartalom is elérhető.
3. A vörösbor sűritéshez alkalmas módszer a nanoszűrés. Az értékes anyagok (antocianin, rezveratrol) feldúsulnak a sűritményben, míg a nemkívánatos összetevők (alkohol és illósav) relatív mennyisége csökkenthető.
4. A borsűrités mellékterméke, a sűrités során keletkező permeátum lepárlással hasznosítható, a borpárlathoz hasonló karakterű párlat készíthető belőle.

6.2. Javaslatok

1. További kísérletek szükségesek a feketeribiszke-lé végsűritésére mind membrán-, mind ozmotikus desztillációval. Érdemes lenne költségbecslést készíteni a teljes folyamatra és

összehasonlítani az iparban jelenleg alkalmazott módszerrel (bepárlás). Javaslom a teljes feldolgozási folyamat műveleti optimumának meghatározását.

2. Továbbiakban hasznos lehet vizsgálni a kapott sűrítmények (fekete ribiszke és vörösbor) eltarthatóságát, mikrobiológiai és kémiai analitikai úton.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

A gyorsan romló fekete ribiszke feldolgozásában és a borpiaci túlkínálat elkerülése céljából készített borsűrítmények előállításában nagy szerepet kaphat a membránszeparáció alkalmazása. Kutatásaim során célul tűzttem ki értékes anyagokban gazdag gyümölcsle- (fekete ribiszke) és fermentált gyümölcsle- (vörösbor) sűrítőanyag előállítását különböző membránszűrési eljárásokkal, vizsgáltam az elméleti és gyakorlati megvalósíthatóságukat.

Feketeribiszke-sűrítőanyag előállításához olyan műveletsort alkalmaztam, amely különböző membránokat tartalmaz. Az első lépcsőben mikroszűrő membrán segítségével eltávolítottam a lebegő anyagokat, majd a tükrösített gyümölcslevet a második lépcsőben fordított ozmózissal sűrítettem be 25-30 °Brix szárazanyag tartalomig. A műveleti paraméterek hatását vizsgálva megállapítottam, hogy a nyomás növelésével növelhető a szűrletfluxus, miközben az értékes anyagok visszatartása nem változik jelentősen. A hőmérséklet növelése növeli ugyan a szűrletfluxust, gyorsítva ezzel a sűrítés folyamatát, ám az értékes anyagok visszatartása jelentősen csökken, ezért az alacsony hőmérséklet alkalmazása ajánlott. Az analitikai vizsgálatok szerint a sűrítőanyagban feldúsultak az értékes komponensek (antocianin, fenol, sav és antioxidáns kapacitás). Matematikai modellek segítségével meghatároztam a besűrítés során fellépő ellenállásokat és a permeabilitási együtthatót. Az előszűrésre (MF) és elősűrítésre (RO) készített költségbecslés szerint egy liter feketribiszke-le besűrítése 227 Ft-ba kerül, amiből 2-3 liter értékes anyagokban dús, ízes feketribiszke ital állítható elő.

A kékszőlő fermentált termékének, a vörösbornak a besűrítését nanoszűréssel vizsgáltam. A 2^p teljes faktoros kísérletterv alapján elvégzett mérések eredményeire regressziós összefüggéseket állítottam fel. Vizsgáltam a műveleti paraméterek (hőmérséklet és nyomás) hatását a szűrletfluxus, valamint a visszatartások (antocianin, transz-rezveratrol és összes rezveratrol) értékeire. A szűrletfluxus értékeit mindkét paraméter növelése növeli, a visszatartásokra elsősorban a hőmérséklet van nagy hatással. A sűrítéseket nagyobb nyomáson, alacsonyabb hőmérsékleten érdemes elvégezni. Az ozmózisnyomás modell alapján matematikai modellt állítottam fel a sűrítőanyag ozmózisnyomásának számolására, aminek segítségével előre tervezhető a besűrítési szűrletfluxus értéke. A kapott vörösbor sűrítőanyagban feldúsultak az értékes anyagok (antocianin és rezveratrol), emellett lecsökkent a nemkívánatos komponensek mennyisége (alkohol és illósav). A költségbecslés szerint egy liter vörösbor besűrítésének összköltsége 172 Ft. A permeátum

hasznosítását lepárlással valósítottam meg, mely során a borpárlathoz hasonló karakterű „pálinkát” kaptam, ennek értékesítése tovább csökkenti a besűrités költségét.

A sűrítvényekből készült italok (fekete ribiszke és vörösbor) érzékszervi bírálata is bizonyította, hogy egy értékes anyagokban gazdag, a piacon is helytálló termékeket sikerült készítenem.

CONCLUSION

Membrane separation can play an important role in the preservation process of the quick rotting blackcurrant and in the production of wine-concentrate, to avoid the oversupply at the wine market. The purpose of my work was to product a blackcurrant juice- and red wine concentrate which are rich in valuable components. Different membrane processes were used and the efficiency of these processes were evaluated.

For the production of blackcurrant concentrate with 25 °Brix a two steps membrane technology was applied. In the first step the suspended solids were removed from the pressed, enzyme-treated blackcurrant juice by microfiltration. In the second step this clarified blackcurrant juice was concentrated by reverse osmosis till 25 °Brix. Studying the operating parameters it was established that by increasing the pressure the permeate flux can raise while the retention of valuable component does not change notably. Raising the temperature higher permeate flux can be reached and the concentration process will be faster, however the retention of the valuable compounds decreases. For this reason low temperature is recommended. The analitical assays show that the valuable components (anthocyanin, phenol, acid and antioxidant capacity) can be found in the retentate/concentrate in a high amount. The resistances and the permeability coefficient were determined by mathematical modelling. The cost estimation shows concentration of one liter blackcurrant juice by microfiltration and reverse osmosis costs 227 Ft (~0,8 Euro) from which 2-3 litre natural aroma-rich, healthy blackcurrant juice can be produced.

The concentration of red wine was examined by nanofiltration. The measurements were carried out using 2² full factorial design. Regression correlations were set up between the operating parameters and response variables such as retentions of anthocyanin, total and trans-resveratrol and permeate flux. The flux was influenced by pressure, temperature and their interaction. The retentions were influenced primarily by temperature. The concentration of red wine can be proposed to carry out at high pressure and low temperature. Using the osmotic pressure modell a mathematical modell was set up for the counting of the osmotic pressure in the retentate. With this value the permeate flux can be planned. In the red wine concentrate the concentration of valuable components (anthocyanin, resveratrol) was high and the concentration of undesirable components (alcohol, volatile acids) was low. Concentration of one liter red wine costs 172 Ft (~0,6 Euro). Utilization of the nanofiltration permeate can be achieved by distillation, because its alcohol content is the same than the red wine's.

The sensory analysis proved that the products (concentrated blackcurrant juice and concentrated red wine) are rich in valuable components and competitive in the market.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

Impact faktoros cikkek

Sz., Bánvölgyi, Sz., Horváth, É., Stefanovits-Bányai, E., Békássy-Molnár, Gy., Vatai (2009): Integrated membrane process for blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice concentration, Desalination 241 281-287. p.

Á. Kozák, **Sz. Bánvölgyi, I. Vincze, I. Kiss, E. Békássy Molnár, Gy. Vatai** (2008): Comparison of integrated large-scale and laboratory-scale membrane processes for the production of black currant juice concentrate, Chemical Engineering and Processing, 47 1171-1177. p.

Sz. Bánvölgyi, I. Kiss, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2006): Concentration of red wine by nanofiltration, Desalination 198 8-15. p.

Sz. Bánvölgyi, Sz. Horváth, E. Békássy-Molnár, Gy. Vatai (2006): Concentration of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice with nanofiltration, Desalination 200 535-536. p.

Lektorált cikkek

Bánvölgyi Sz., Horváth Sz., Békássyné Molnár E., Vatai G. (2006): Feketeribiszke-lé (*Ribes nigrum* L.) koncentrációja nanoszűrővel, Olaj, szappan, kozmetika LV. Évf. 2. szám, pp 61-64. ISSN 0472-8602

Konferencia kiadványban megjelent teljes terjedelmű anyagok

Horváth Sz., Molnár Zs., **Bánvölgyi Sz.,** Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2008): Feketeribiszke-lé kíméletes koncentrációja membránműveletekkel, MTA-AMB 2008. évi XXXII. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, konferencia-kiadvány 119-123. o., ISBN 978-963-611-445-9

Szabolcs Kertész, Nóra Pap, **Szilvia Bánvölgyi, Ivetta Vincze, Gyula Vatai, Zsuzsanna László, Sándor Beszédes, Cecilia Hodúr** (2008): Hyperfiltration of *Ribes nigrum* juice, Review of Faculty of Engineering, 56. p.

Szilvia Bánvölgyi, Erika Békássy-Molnár, Gyula Vatai (2007): Combined Membrane Technology for Prefiltration and Preconcentration of Blackcurrant Juice. 5th International Congress on Food Technology. Proceedings addendum pp 674-680. 2007 Thessaloniki, Görögország

Szilvia Bánvölgyi, Szabina Horváth, Erika Békássy-Molnár, Gyula Vatai (2007): Processing of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) juice by ultrafiltration and reverse osmosis. PERMEA 2007, Konferencia-kiadvány (CD), Siófok, Magyarország

Szilvia Bánvölgyi, Áron Kozák, Erika Békássy-Molnár, Gyula Vatai (2007): Concentration of elderberry (*Sambucus nigra* L.) juice by integrated membrane process. PERMEA 2007, Konferencia-kiadvány (CD), Siófok, Magyarország

Bánvölgyi Sz., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007): Feketeribiszke-lé előszűrése és elősűrítése membrántechnikával, MTA-AMB 2007. évi XXXI. Kutatási és Fejlesztési Tanácskozása, konferencia-kiadvány 51-55. o., ISBN 978-963-611-445-9

Konferencia kiadványban megjelent összefoglalók

Szilvia Banvolgyi, K. Savas Bahceci, Erika Bekassy-Molnar, Gyula Vatai (2008): Economic procedure for the concentration of valuable components in red wine, International Conference on Science and Technique in the Agri-Food Business (ICoSTAF2008) Proceedings 194. p., Szeged ISBN 963 482 676 8

Gyula Vatai, Feramuz Ozdemir, Erika Bekassy-Molnar, **Szilvia Banvolgyi**, Aron Kozak, Szabina Horvath, Ayhan Topuz, Nedim Tetik, Hilal Sahin, Cuneyt Dincer, Kubra Sultan Ozdemir, Mehmet Torun, Istvan Kiss (2008): Concentration of red currant juice by complex membrane process technology and analytical evaluation of the products, International Conference on Science and Technique in the Agri-Food Business (ICoSTAF2008) Proceedings 224. p., Szeged ISBN 963 482 676 8

Bánvölgyi Sz., Horváth Sz., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007): Feketeribiszke-sűrítmény előállítása membrántechnika alkalmazásával, LOV Tudományos Ülésszak 2007, Konferencia-kiadvány 204. o., Budapest ISBN 978-963-06-3350-5

Fogarassy E., Kozák Á., **Bánvölgyi Sz.**, Román A., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2007): Kajsziarack-lé készítése többlépcsős membrántechnika alkalmazásával, LOV Tudományos Ülésszak 2005, Konferencia-kiadvány 212. o., Budapest ISBN 978-963-06-3350-5

Bánvölgyi Sz., Horváth Sz., Békássyné Molnár E., Vatai Gy. (2006): Feketeribiszke ital előállítása nanoszűréssel, Műszaki Kémiai Napok, Veszprém pp 201 ISBN 963 9495 86 7

Bánvölgyi Sz., Horváth Sz., Békássyné Molnár E., Vatai G. (2006): Feketeribiszke (*Ribes nigrum* L.) lé besűrítettségének vizsgálata nanoszűréssel, VII. Nemzetközi Élelmiszertudományi Konferencia, Szeged, pp 46-47 ISBN 963 482 676 8

Bánvölgyi Sz., Kiss I., Békassy-Molnár E. (2006): Nanofiltration for the concentration of valuable components in blackcurrant juice. Poster. HUNN-Hungarian Network of Excellent Centres on Nanosciences, Sixth Framework, Book of Abstracts, p. 13.

Sz. Bánvölgyi, E. Békassy-Molnár, G. Panyik, Gy. Vatai. (2005): Concentration of red wine with membrane technology, PERMEA 2005, Konferencia-kiadvány 23. o., Polanica Zdrój, Lengyelország ISBN 83 7085 888 0

Bánvölgyi Sz., Békassy-Molnár E., Panyik G-né., Vatai Gy. (2005): Vörösbőr-besűrítési kísérletek membránszűréssel, Műszaki Kémiai Napok '05, Konferencia-kiadvány 124. o., Veszprém ISBN 963 9495 71 9

Bánvölgyi Sz., Békássyné Molnár E., Panyik G-né., Vatai Gy. (2005): Egészséges és értékes termékek előállítása vörösbőrből membránszűréssel, LOV Tudományos Ülésszak 2005, Konferencia-kiadvány 246. o., Budapest ISBN 963 503 342 7

Vatai Gy., Kiss I., **Bánvölgyi Sz.**, Békássyné Molnár E. (2004): Vörösborból készített értékes termékek, XII. Membrántechnikai konferencia. Konferencia-kiadvány 24. o., Budapest

Mosonyi Sz., Kiss I., Vatai Gy., Békássyné Molnár E. (2004): Vörösbor besűritése nanoszűréssel, Műszaki Kémiai Napok '04, Konferencia-kiadvány 132. o., Veszprém ISBN 963 9495 37 9

MELLÉKLETEK

1.sz. Melléklet

IRODALOMJEGYZÉK

AKÇAY, Y.D., YILDIRIM, H.K., GÜVENÇ, U., SÖZMEN, E.Y. (2004): The effects of consumption of organic and nonorganic red wine on low-density lipoprotein oxidation and antioxidant capacity in humans. *Nutrition Research*, 24 541-554. p.

ÁLVAREZ, S., RIERA, F. A., ÁLVAREZ, R., COCA, J., CUPERUS, F. P., BOUWER, S., BOSWINKEL, G., VAN GEMERT, R. W., VELDSINK, J. W., GIORNO, L., DONATO, L., TODISCO, S., DRIOLI, E., OLSSON, J., TRÄGÅRDH, G., GAETA, S. N., PANYOR, L. (2000): A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate. *Journal of Food Engineering*, 46 (2) 109–125. p.

ARRIAGADA-CARRAZANA, J.P., SÁEZ-NAVARRETE, C., BORDEU, E. (2005): Membrane filtration effects on aromatic and phenolic quality of Cabernet Sauvignon wines. *Journal of Food Engineering*, 68 363-368. p.

ASHURST, P. R. (2005): Chemistry and Technology of Soft Drink and Fruit Juices. Blackwell Publishing

ATRA, R., VATAI, GY., BEKASSY-MOLNAR, E., BALINT, A. (2005): Investigation of ultra- and nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. *Journal of Food Engineering*, 67 325-332. p.

BAGGER-JORGENSEN, R., MEYER, A. S., VARMING, C., JONSSON, G. (2004): Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation. *Journal of Food Engineering*, 64 23-31. p.

BAILEY, A. F. G., BARBE, A. M., HOGAN, P. A., JOHNSON, R. A., SHENG, J. (2000): The effect of ultrafiltration on the subsequent concentration of grape juice by osmotic distillation. *Journal of Membrane Science*, 164 (1-2) 195–204. p.

BÉKÁSSY-MOLNÁR, E. (1999): Wine filtration by ceramic membranes. XVI. Annual Summer School of the European Membrane Society, 1-32. p.

BÉLAFINÉ BAKÓ K. (2002): Membrános műveletek. Veszprémi Egyetemi Kiadó

BENZIE, I.I.F., STRAIN, J.J. (1966): The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measuring of “antioxidant power”: the FRAP assay. *Annals of Clinical Biochemistry*, 239 70-76. p.

BHATTACHARJEE, S., GHOSH, S., DATTA, S., BHATTACHARJEE, C. (2006): Studies on ultrafiltration of casein whey using a rotating disk module: effects of pH and membrane disk rotation. *Desalination*, 195 95-108. p.

BROOK, T. D. (1983): Membrane filtration. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg

- BURSTEIN, B., MAGUY, A., CLEMENT, R., GOSSELIN, H., POULIN, F., ETHIER, N., TARDIF, J.C., HEBERT, T.E., CALDERONE, A., NATTEL, S. (2007): Effects of resveratrol (trans-3,5,4'-trihydroxystilbene) treatment on cardiac remodeling following myocardial infarction. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 323 (3) 916-923. p.
- CASANI, S. D., BAGGER-JØRGENSEN, R. (2000): Cross-flow filtration of fruit juice. Working Report No.13 2000.
- CASSANO, A., TASSELLI, F., CONIDI, C., DRIOLI, E. (2009): Ultrafiltration of Clementine mandarin juice by hollow fibre membranes. *Desalination*, 241 302-308. p.
- CASSANO, A., MECCHIA, A., DRIOLI, E. (2008): Analyses of hydrodynamic resistances and operating parameters in the ultrafiltration of grape must. *Journal of Food Engineering*, 89 171–177. p.
- CASSANO, A., CONIDI, C., TIMPONE, R., D'AVELLA, M., DRIOLI, E. (2007): A membrane-based process for the clarification and the concentration of the cactus pear juice. *Journal of Food Engineering*, 80 914-921. p.
- CASSANO, A., DRIOLI, E. (2007): Concentration of clarified kiwifruit juice by osmotic distillation. *Journal of Food Engineering*, 79 1397-1404. p.
- CASSANO, A., MARCHIO, M., DRIOLI, E. (2007): Clarification of blood orange juice by ultrafiltration: analyses of operating parameters, membrane fouling and juice quality. *Desalination*, 212 15-27. p.
- CASSANO, A., DONATO, L., DRIOLI, E. (2007): Ultrafiltration of kiwifruit juice: Operating parameters, juice quality and membrane fouling. *Journal of Food Engineering*, 79 613-621. p.
- CASSANO, A., DRIOLI, E., GALAVERNA, G., MARCHELLI, R., Di SILVESTRO, G., CAGNASSO, P. (2003): Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes. *Journal of Food Engineering*, 57 153-163. p.
- CATARINO, M., MENDES, A., MADEIRA, L., FERREIRA, A. (2006): Beer dealcoholization by reverse osmosis. *Desalination*, 200 397-399. p.
- CEVALLOS-CASALS, B. A., CISNEROS-ZEVALLOS, L. (2003): Review: Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed potato compared to synthetic and natural colorants. *Food Chemistry*, 86 69-77. p.
- CHERYAN, M. (1998): Ultrafiltration and microfiltration handbook. CRC Press, Boca Raton, FL.
- COOKE, D.; STEWARD, W. P.; GESCHER, A. J.; MARCZYLO, T. (2005): Anthocyanins from fruits and vegetables - Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *European Journal of Cancer*, 41 1931–1940. p.
- CZEKAJ, P., LÓPEZ, F., GÜELL, C. (2000): Membrane fouling during microfiltration of fermented beverages. *Journal of Membrane Science*, 166 199-212. p.
- CZUKOR, B., MATUSEK, A., MERÉSZ, P. (2003): Az ozmotikus dehidratáció élelmiszeripari alkalmazásának szempontjai és modern megoldásai. *Élelmészeti Ipar*, 57 (5) 136–140. p.

- CZYZOWSKA, A., POGORZELSKI, E. (2004): Changes to polyphenols in the process of production of must and wines from blackcurrants and cherries. Part II. Anthocyanins and flavanols. *European Food Research and Technology*, 218 355-359. p.
- DA COSTA, C. T., NELSON, B. C., MARGOLIS, S. A., HORTON, D. (1998): Separation of blackcurrant anthocyanins by capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 799 321-327. p.
- DARNOKO, D., CHERYAN, M. (2006): Carotenoids from red palm methyl esters by nanofiltration. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 83 365-370. p.
- DE BRUIJN, J., BÓRQUEZ, R. (2006): Analysis of the fouling mechanism during cross-flow ultrafiltration of apple juice. *LWT*, 39 861-871. p.
- DELL'AGLI, M., BUSCIALÀ, A., BOSISIO, E. (2004): Vascular effects of wine polyphenols. *Cardiovascular Research*, 63 593-603. p.
- DOLARA, P., LUCERI, C., DE FILIPPO, C., FEMIA, A.P., GIOVANNELLI, L., CADERNI, G., CECCHINI, C., SILVI, S., ORPIANESI, C., CRESCI, A. (2005): Red wine polyphenols influence carcinogenesis, intestinal microflora, oxidative damage and gene expression profiles of colonic mucosa in F344 rats. *Mutation Research*, 591 237-246. p.
- DÖRNYEI, J. (2006): Gyógyító csodabogyók. *Paramedica*, 2006/2
- EPERJESI, I., KÁLLAY, M., MAGYAR, I. (1998): Borászat. Budapest: Mezőgazda Kiadó
- ESTRUCH MD, R. (2000): Wine and cardiovascular disease. *Food Research International*, 33 219-226. p.
- FALCHETTI, R., FUGGETTA, M.P., LANZILLI, G., TRICARICO, M., RAVAGNAN, G. (2001): Effects of resveratrol on human immune cell function. *Life Sciences*, 70 81-96. p.
- FARKAS, J., FÖLDHÁZI, P., HARKAY, T., KORÁNY, K. (1998): Élelmiszeranalitika. Budapest, Mezőgazda Kiadó
- FONYÓ ZS., FÁBRY GY. (1998): Vegyipari művelettani alapismeretek. Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó
- FRÉMONT, L. (2000): Biological effects of resveratrol. *Life Sciences*, 66 663-673. p.
- GAGO, B., LUNDBERG, J.O., BARBOSA, R.M., LARANJINHA, J. (2007): Red wine-dependent reduction of nitrite to nitric oxide in the stomach. *Free Radical Biology and Medicine*, 43 1233-1242. p.
- GALAUVERNA, G., Di SILVESTRO, G., CASSANO, A., SFORZA, S., DOSSENA, A., DRIOLI, E., MARCHELLI, R. (2008): A new integrated membrane process for the production of concentrated blood orange juice: Effect on bioactive compounds and antioxidant activity. *Food Chemistry*, 106 1021-1030. p.
- GAN, Q., HOWELL, J.A., FIELD, R.W., ENGLAND, R., BIRD, M.R., O'SHAUGHNESSY, C.L., MEKECHINIE, M.T. (2001): Beer clarification by microfiltration – product quality control and fractionation of particles and macromolecules. *Journal of Membrane Science*, 194 185-196. p.

GERGELY S., BEKASSY-MOLNAR E., VATAI GY. (2003): The use of multiobjective optimization to improve wine filtration. *Journal of Food Engineering*, 58 311-316. p.

GIUSTI, M. M., WROLSTAD, R. E. (2000): Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. In *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, Unit F1.2., John Wiley&Sons.

GOIFFON, J. P., MOULY, P. P., GAYDOU, E. M. (1999): Anthocyanic pigment determination in red fruit juices, concentrated juices and syrups using liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 382 39-50. p.

HAFIDI, A., PIOCH, D., AJANA, H. (2005): Soft purification of lampante olive oil by microfiltration. *Food Chemistry*, 92 17-22. p.

HAKIMZADEH, V., RAZAVI, S.M.A., PIROOZIFARD, M.KH., SHAHIDI, M. (2006): The potential of microfiltration and ultrafiltration process in purification of raw sugar beet juice. *Desalination*, 200 520-522. p.

HÄKKINEN, S., HEINONEN, M., KÄRENLAMPI, S., MYKKÄNEN, H., RUUSKANEN, J., TÖRRÖNEN, R. (1999): Screening of selected flavonoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International*, 32 345-353. p.

HERTOG, M. G. L., FESKENS, E. J. M., KROMHOUT, D. (1997): Anti-oxidant flavonols and coronary heart disease risk. *Lancet*, 349, 699.

HOGAN, P. A., CANNING, R. P., PETERSON, P., JOHNSON, R. A., MICHAELS, A. S. (1998): A new option: osmotic distillation. *Chemical Engineering Progress*, 7 49–61. p.

JESUS, D.F., LEITE, M.F., SILVA, L.F.M., MODESTA, R.D., MATTA, V.M., CABRAL, L.M.C. (2007): Orange (*Citrus sinensis*) juice concentration by reverse osmosis. *Journal of Food Engineering*, 81 287-291. p.

JIAO, B., CASSANO, A., DRIOLI, E. (2004): Recent advances on membrane processes for the concentration of fruit juices: a review. *Journal of Food Engineering*, 63 303-324. p.

JORDHEIM, M. (2007): Isolation, identification and properties of pyranoanthocyanins and anthocyanin froms. Dissertation for the degree of Philosophiae Doctor (PhD), Department of Chemistry, University of Bergen

KARLSEN, A., RETTERSTØL, L., LAAKE, P., KJØLSRUD-BØHN, S., SANDVIK, L., BLOMHOFF, R. (2007): Effects of a daily intake of one glass of red wine on biomarkers of antioxidant status, oxidative stress and inflammation in healthy adults. *e-SPEN, the European e-Journal of Clinical Nutrition and Metabolism*, 2 127-133. p.

KAUR, G., ROBERTI, M., RAUL, F., PENDURTHI, U.R. (2007): Suppression of human monocyte tissue factor induction by red wine phenolics and synthetic derivatives of resveratrol. *Thrombosis Research*, 119 247-256. p.

KAVAS, G.O., ARIBAL-KOCATUERK, P., BUYUKKAGNICI, D.I. (2007): Resveratrol: Is there any effect on healthy subject? *Biological Trace Element Research*, 118 (3) 250-254. p.

KELI, S. O., HERTOOG, M. G. L., FESKENS, E. J.M., KROMHOUT, D. (1996): Dietary flavonoids, antioxidant vitamins, and incidence of stroke: the Zutphen study. *Archives of Internal Medicine*, 156 637-642. p.

KISS, I. (2006): Borászati termékek alternatív hasznosítása membrántechnika segítségével. Doktori (Ph.D.) értekezés

KISS, I., VATAI, Gy., BEKASSY-MOLNAR, E. (2004): Must concentrate using membrane technology. *Desalination*, 162 295-300. p.

KLATSKY, A.L. (2007): Alcohol, cardiovascular diseases and diabetes mellitus. *Pharmacological Research*, 55 237-247. p.

KNEKT, P., JARVINEN, R., REUNANEN, A., MAATELA, J. (1996): Flavonoid intake and coronary mortality in Finland: a cohort study. *British Medical Journal*, 312 478-481. p.

KÓKAI, Z. (2003): Almafajták érzékszervi vizsgálata. Doktori (PhD) értekezés. Budapesti Közgazdaságtudományi és Államigazgatási Egyetem

KORIS, A., VATAI, GY. (2002): Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. *Desalination*, 148 149-153. p.

KOROKNAI, B. (2006): Kíméletes, környezetbarát membrános műveletek integrált alkalmazása gyümölcslevek koncentrálására. Doktori (Ph.D.) értekezés

LAMUELA-RAVENTÓS, R. M., ROMERO-PÉREZ, A. I., WATERHOUSE, A. L., de la TORRE-BORONAT, M. C. (1995): Direct HPLC Analysis of *cis*- and *trans*-Resveratrol and Piceid Isomers in Spanish Red *Vitis vinifera* Wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 43 281-283. p.

LAWRENCE, N.D., KENTISH, S.E., O'CONNOR, A.J., BARBER, A.R., STEVENS, G.W. (2007): Microfiltration of skim milk using polymeric membranes for casein concentrate manufacture. *Separation and Purification Technology*, article in press

LUPI-PEGURIER, L., MULLER, M., LEFORESTIER, E., BERTRAND, M.F., BOLLA, M. (2003): In vitro action of Bordeaux red wine on the microhardness of human dental enamel. *Archives of Oral Biology*, 48 141-145. p.

MADAENI, S.S., ZERESHKI, S. (2007): Reverse osmosis alternative: Energy implication for sugar industry. *Chemical Engineering and Processing*, article in press

MASSOT, A., MIETTON-PEUCHOT, M., PEUCHEOT, C., MILISIC, V. (2008): Nanofiltration and reverse osmosis in winemaking. *Desalination*, 231 283-289. p.

MATTA, V.M., MORETTI, R.H., CABRAL, L.M.C. (2004): Microfiltration and reverse osmosis for clarification and concentration of acerola juice. *Journal of Food Engineering*, 61 477-482. p.

McDOUGALL, G. J., GORDON, S., BRENNAN, R. (2005): Anthocyanin-flavanol condensation products from black currant (*Ribes nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 7878-7885. p.

McKINNON, A. J., SCOLLARY, G. R. (1997): Size fractionation of metals in wine using ultrafiltration. *Talanta*, 44 1649-1658. p.

MERTENS-TALCOTT, S.U., PERCIVAL, S.S., TALCOTT, S.T. (2008): Extracts from red muscadine and cabernet sauvignon wines induce cell death in MOLT-4 human leukemia cells. *Food Chemistry*, article in press

MIETTON-PEUCHOT, M., MILISIC, V., NOILET, P. (2002): Grape must concentration by using reverse osmosis. Comparison with chaptalization. *Desalination*, 148 125-129. p.

MIKKELSEN, B.B., POLL, L. (2002): Decomposition and transformation of aroma compounds and anthocyanins during black currant (*Ribes nigrum* L.) juice processing. *Journal of Food Science*, 67 3447-3455. p.

MOON, Y.J., WANG, X., MORRIS, M.E. (2006): Dietary flavonoids: Effects on xenobiotic and carcinogen metabolism. *Toxicology in Vitro*, 20 187-210. p.

MOßHAMMER, M. R., STINTZING, F. C., CARLE, R. (2006): Evaluation of different methods for the production of juice concentrates and fruit powders from cactus pear. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 7 275–287. p.

MSZ 3619-1983. Tartósított termékek összes savtartalmának meghatározása.

MSZ 11035:2001. Érzékszervi vizsgálat. A leíró kifejezések azonosítása és kiválasztása érzékszervi profilhoz többdimenziós eljárással

MULDER, M. (1997): Basic Principles of Membrane Technology. Second edition, Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.

NETZEL, M., NETZEL, G., KAMMERER, D. R., SCHIEBER, A., CARLE, R., SIMONS, L., BITSCH, I., BITSCH, R., KONCZAK, I. (2007): Cancer cell antiproliferation activity and metabolism of black carrot anthocyanins. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8 365–372. p.

NOLI, C., CARTA, G., CORDEDDU, L., MELIS, M. P., MURRU, E., BANNI, S. (2007): Conjugated linolenic acid and black currant seed oil in the treatment of canine atopic dermatitis: A preliminary report. *The Veterinary Journal*, 173 413-421. p.

PAPP, J. (2004): A gyümölcsök termesztése. Budapest: Mezőgazda Kiadó

PAPP, J., PORPÁČZY, A. (1999): Szeder, ribiszke, köszméte, különleges gyümölcsök. Budapest: Mezőgazda Kiadó

PEREIRA, C.C., RIBEIRO JR., C.P., NOBREGA, R., BORGES, C.P. (2006): Pervaporative recovery of volatile aroma compounds from fruit juices. *Journal of Membrane Science*, 274 1-23. p.

PERRY, J.H. (1968): Vegyészmérnökök kézikönyve. Műszaki Könyvkiadó, Budapest

PETROTOS, K.B., LAZARIDES, H.N. (2001): Osmotic concentration of liquid foods. *Journal of Food Engineering*, 49 201-206. p.

PORTER, M. (1990): Handbook of industrial membrane technology. Noyes Publications. Westwood, New Jersey, U.S.A.

- RÁPÓTY J., ROMVÁRI V. (1990): Gyógyító növények. Bp: Medicina Könyvkiadó
- RAUTENBACH, R. (1997): Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany
- REKTOR, A., KOZAK, A., VATAI, GY., BEKASSY-MOLNAR, E. (2007): Pilot plant RO-filtration of grape juice. *Separation and Purification Technology*, 57 473-475. p.
- REKTOR, A., VATAI, GY. (2004): Membrane filtration of Mozzarella whey. *Desalination*, 162 279-286. p.
- SARKAR, B., DASGUPTA, S., DE, S. (2008): Cross-flow electro-ultrafiltration of mosambi (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) juice. *Journal of Food Engineering*, 89(2) 241-245. p.
- SAIKO, P., SZAKMARY, A., JAEGER, W., SZEKERES, T. (2008): Resveratrol and its analogs: Defense against cancer, coronary disease and neurodegenerative maladies or just a fad? *Mutation Research*, 658 68-94. p.
- SINGLETON, V.L., ROSSI, J.A. (1965): Colorimetry of total phenolics with phosphomolibdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, 161 144-158. p.
- SLIMESTAD, R., SOLHEIM, H. (2002): Anthocyanins from black currants (*Ribes nigrum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 3228-3231. p.
- SOLTÉSZ, M. (1998): Gyümölcsfaismeret és –használat. Mezőgazda Kiadó, Budapest
- SZENT BIBLIA (1995) (Károli Gáspár féle fordítás) Budapest: Magyar Bibliatársulat
- TAKÁCS, L., VATAI, GY., KORÁNY, K. (2007): Production of alcohol free wine by pervaporation. *Journal of Food Engineering*, 78 118-125. p.
- TANSEL, B., SAGER, J., GARLAND, J., XU, S. (2009): Effect of transmembrane pressure on overall membrane resistance during cross-flow filtration of solutions with high-ionic content. *Journal of Membrane Science*, 328 205-210. p.
- TAPIERO, H., TEW, K.D. , NGUYEN BA, G., MATHÉ, G. (2002): Polyphenols: do they play a role in the prevention of human pathologies? *Biomed Pharmacother*, 56 200-207. p.
- URKIAGA, A., DE LAS FUENTES, L., ACILU, M., URIARTE, J. (2002): Membrane comparison for wine clarification by microfiltration. *Desalination*, 148 115-120. p.
- VARMING, C., ANDERSEN, M.L., POLL, L. (2004): Influence of thermal treatment on black currant (*Ribes nigrum* L.) juice aroma. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 7628-7636. p.
- VERNHET, A., CARTALADE, D., MOUTOUNET, M. (2003): Contribution to the understanding of fouling build-up during microfiltration of wines. *Journal of Membrane Science*, 211 357-370. p.
- WAN, Y., LU, J., CUI, Z. (2006): Separation of lysozyme from chicken egg white using ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 48 133-142. p.

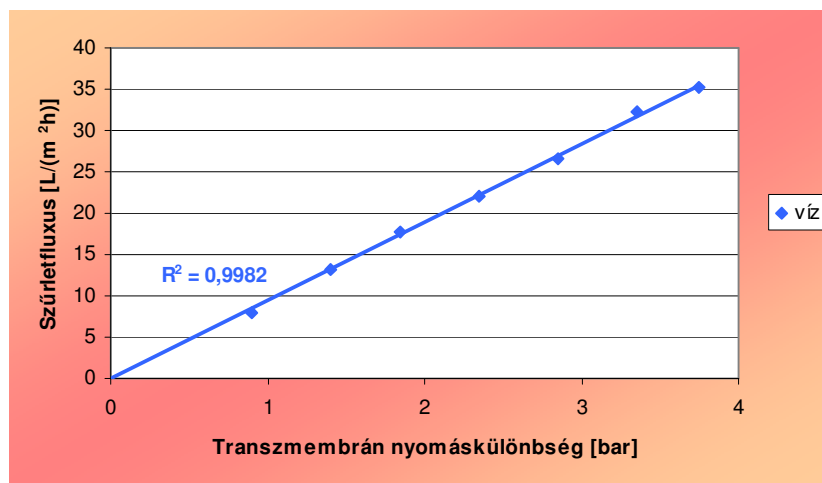
WANG, X.B., HUANG, J., ZOU, J.G., SU, E.B., SHAN, Q.J., YANG, Z.J., CAO, K.J. (2007): Effects of resveratrol on number and activity of endothelial progenitor cells from human peripheral blood. *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology*, 34 (11) 1109-1115. p.

WARCZOK, J., FERRANDO, M., LÓPEZ, F., GÜELL, C. (2004): Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures. *Journal of Food Engineering*, 63 63-70. p.

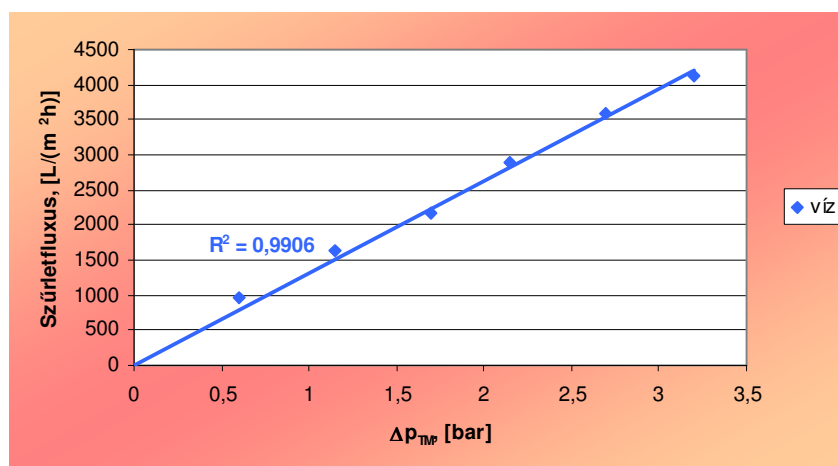
WU, X., GU, L., PRIOR, R. L., MCKAY, S. (2004): Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of Ribes, Aronia, and Sambucus and their antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 7846-7856. p.

ZHANG, Y. , VAREED, S., NAIR, M.G. (2005): Human tumor cell growth inhibition by nontoxic anthocyanidins, the pigments in fruits and vegetables. *Life Sciences*, 76 1465–1472. p.

2. sz. Melléklet

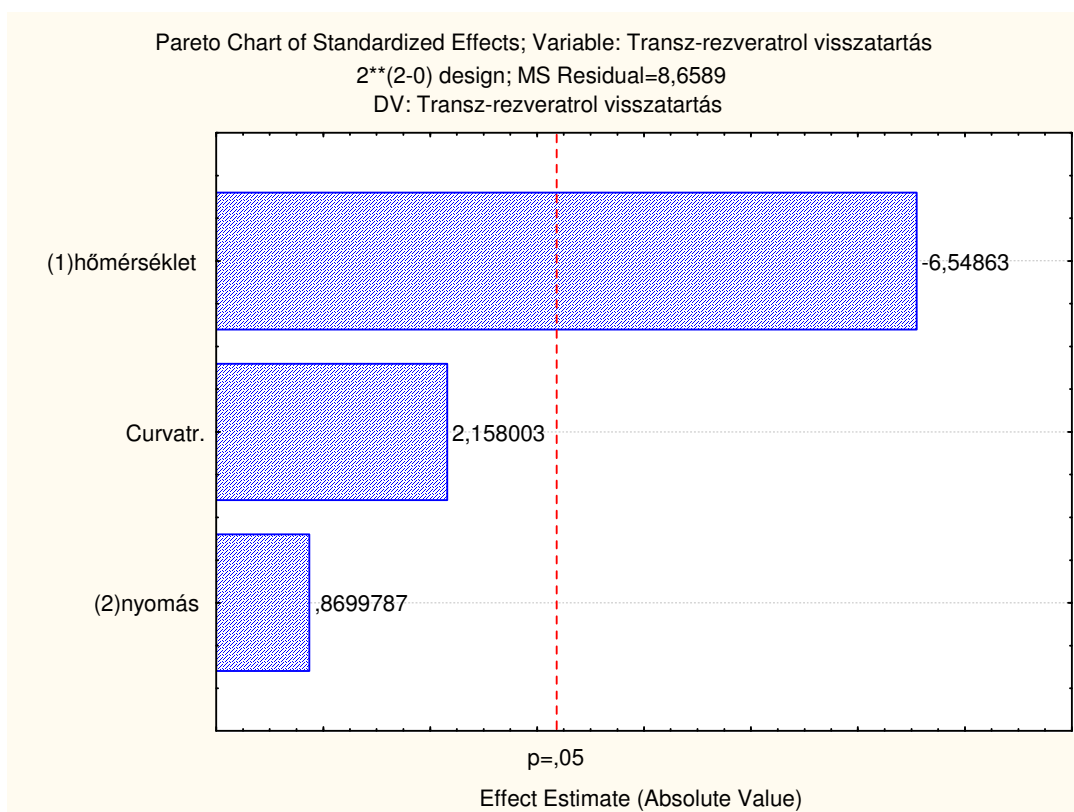


1. ábra: Vízfluxus változása a 37.03 I8 típusú ultraszűrő membránon a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ($T=26\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{rec}=2\text{ m}^3/h$)

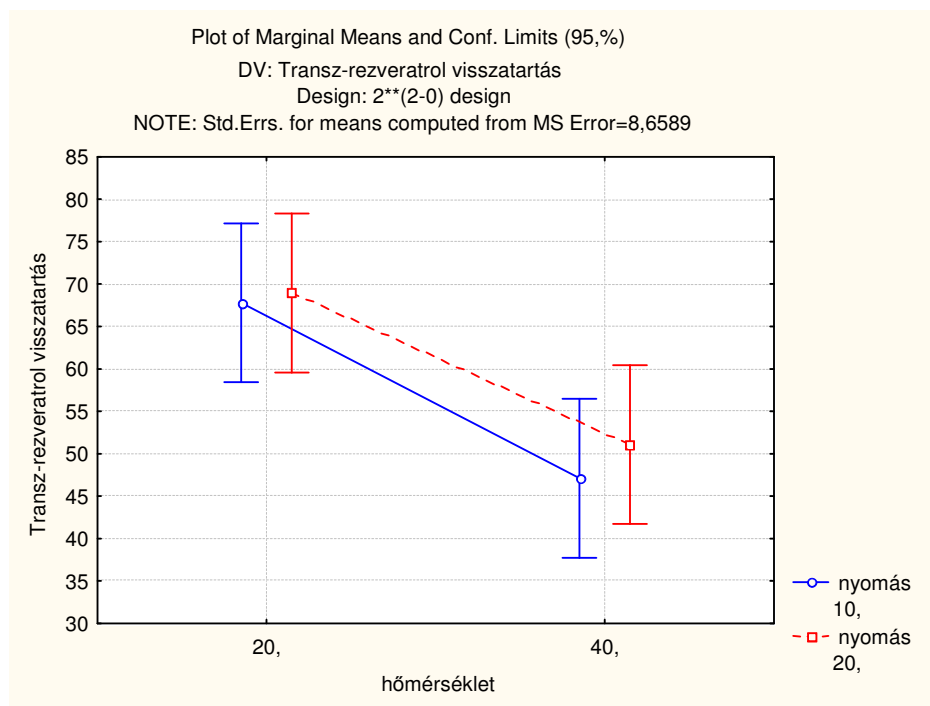


2. ábra: Vízfluxus változása a Schumasiv típusú mikroszűrő membránon a transzmembrán nyomáskülönbség függvényében ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $Q_{rec}=500\text{ L/h}$)

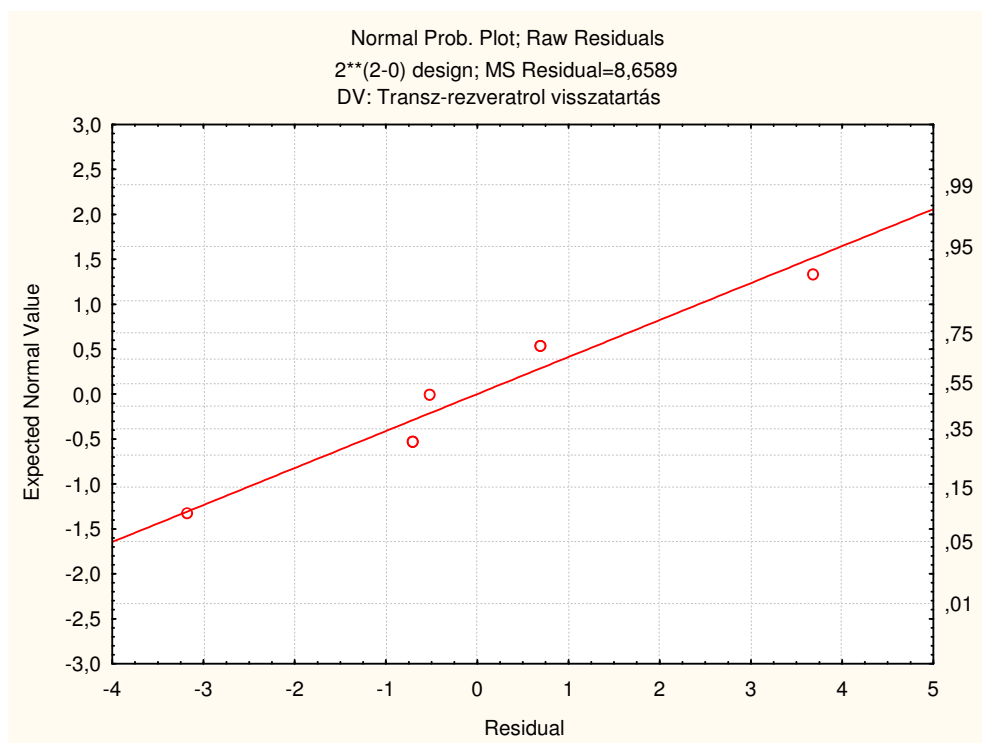
3. sz. Melléklet



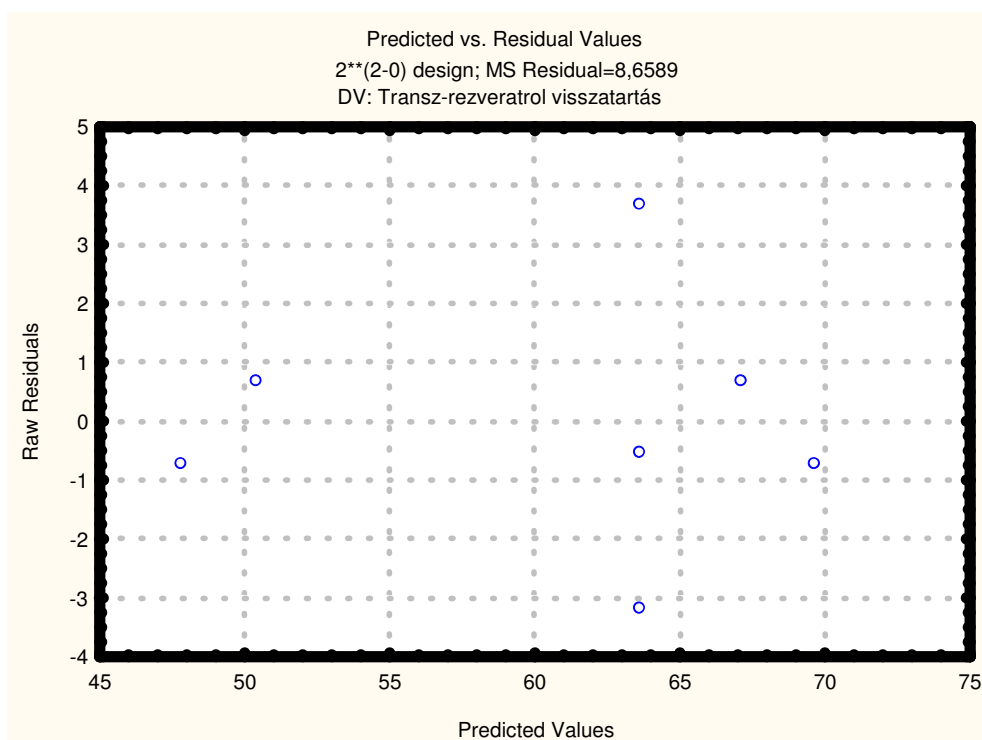
1. ábra: A műveleti paraméterek hatásainak Pareto diagramja a transz-rezveratrol visszatartás értékeire



2. ábra: A 2 faktor kölcsönhatása a transz-rezveratrol visszatartása esetén



3. ábra: Normalitás vizsgálat a transz-rezveratrol visszatartás értékeire számítva



4. ábra: Reziduumok eloszlása a transz-rezveratrol visszatartás értékeire számítva

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretnék köszönetet mondani **Békássyné Dr. Molnár Erika** témavezetőmnek, doktori disszertációm elkészítésében nyújtott áldozatkész segítségéért. Köszönöm, hogy magas szakmai tudásával elősegítette a fejlődésemet és a sok teendője mellett időt szakítottak arra, hogy kérdéseimre választ és a mérések során felmerülő problémák megoldására tanácsot adjon.

Továbbá köszönöm **Dr. Vatai Gyula** tanszékvezetőmnek, hogy magas szintű szakmai tanácsaival szintén rendelkezésemre állt, ha segítségre szorultam.

Köszönöm az **Élelmiszeripari Műveletek és Gépek Tanszék** minden dolgozójának, **Szurduk Sándornak, Vértén Imre bácsinak, Danics Istvánné Áginak, Dr. Márki Editnek, Román Andrásnak, a volt és jelenlegi Ph.D. hallgatóknak**, hogy a kutatáshoz szükséges helyet, berendezéseket folyamatosan a rendelkezésemre bocsátották és a megfelelő hangulatot biztosították.

Köszönöm **Horváth Szabina** és **Molnár Zsuzsanna** hallgatóknak, hogy lelkiismeretesen és kitartóan dolgoztak, TDK és diplomamunkájukkal segítségemre voltak.

Köszönöm **Kiss Istvánnak**, hogy sokszor igen rövid határidővel biztosította a munkámhoz nélkülözhetetlen alapanyagokat. Köszönöm, hogy lehetőséget kaptam a cégénél, a félüzemi kísérletek elvégzéséhez.

Köszönöm **Stefanovitsné Dr. Bányai Évának, Dr. Békássy Sándornak, Dr. Panyik Gábornénak, Svastits Antalnak** az analitikában és lepárlásban nyújtott segítségüket és szakmai tanácsaikat.

S végül köszönöm **férjemnek, családomnak és barátaimnak** a biztatást, és hogy mindvégig mellettem álltak.